



Comportement thermomécanique de structures alvéolaires pour pots catalytiques

Angelo Germidis

► To cite this version:

Angelo Germidis. Comportement thermomécanique de structures alvéolaires pour pots catalytiques. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996. Français. NNT : . tel-00261892

HAL Id: tel-00261892

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00261892>

Submitted on 10 Mar 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DES MINES DE PARIS**

THÈSE

présentée par

Angelos GERMIDIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

en

Sciences et Génie des Matériaux

**COMPORTEMENT THERMOMECHANIQUE DE
STRUCTURES ALVÉOLAIRES
POUR POTS CATALYTIQUES**

Soutenue le 04 Avril 1996

Jury :

MM.	A. PINEAU	Président
	Y. BRECHET	Rapporteur
	J. DAVIDSON	Rapporteur
	G. BERANGER	Examineur
	M. AUCOUTURIER	Examineur
	G. MAEDER	Examineur

Directeurs de thèse : E. ANDRIEU
G. CAILLETAUD

Avant propos

Cette thèse a été menée au Centre des Matériaux de l'école des Mines de Paris en collaboration avec le fabricant de systèmes d'échappement ROSI S.A. et sous la direction conjointe de M. Georges Cailletaud, responsable du groupe de recherche Simulation Numérique, et de M. Eric Andrieu, dirigeant le groupe Comportement, Microstructure et Environnement.

INTRODUCTION

Les premiers convertisseurs catalytiques ont été conçus aux Etats Unis et au Japon au début des années 70 pour réduire les effets d'une pollution atmosphérique automobile intense. Un pot catalytique est constitué d'un support alvéolaire - le monolithe - dont les canaux sont traversés par les gaz d'échappement; sur ce support on dépose un revêtement imprégné d'éléments catalytiques au contact desquels les émissions polluantes sont neutralisées.

Les premiers monolithes fabriqués sont en matériau céramique, la cordierite; le **pot catalytique céramique** ainsi mis au point est résistant aux gaz d'échappement, facile à produire en grande série (extrusion) et surtout très bon marché.

S'imposant logiquement sur les marchés américain et nippon, ce produit a alors peu évolué jusqu'à l'ouverture du marché européen. De nouveaux concurrents s'appuyant sur des alliages réfractaires de mise au point récente, les FeCrAl, proposent un produit plus adapté à la conduite nerveuse des européens : Le **pot catalytique métallique**, moins fragile, évacuant mieux la chaleur et plus performant (moins de contrepression, plus grande surface spécifique) que son homologue céramique.

Malgré des avantages technologiques indiscutables et une image de marque sportive que confirme son implantation sur les véhicules haut de gamme, le coût élevé du support métallique et la jeunesse du produit ont entravé sa diffusion en tant que catalyseur principal.

Aujourd'hui, l'évolution des normes anti-pollution vers une sévérité croissante et un domaine d'application plus large amène à rapprocher le catalyseur du collecteur pour en accélérer l'amorçage ("close couple", catalyseurs d'amorçage) ou à l'utiliser dans des conditions particulièrement hostiles (moteurs deux temps). L'augmentation des niveaux de température et de vibrations qui en résulte ressuscite l'intérêt des constructeurs pour le support métallique, plus résistant et moins encombrant que le support céramique.

Toutefois, pour réussir à s'imposer dans un nouveau contexte plus favorable mais aussi plus exigeant, il faut accroître les **performances** (efficacité de conversion, niveau de contrepression, tenue à la température) du catalyseur métallique tout en assurant leur maintien au cours de la vie du produit, c'est à dire leur **durabilité**.

Enfin, la mise en place annoncée d'une procédure de contrôle technique du système de dépollution a accentué l'importance de cet aspect aux yeux des fabricants .

C'est donc dans cette optique que nous allons étudier le comportement thermomécanique de structures alvéolaires métalliques pour pots catalytiques.

Une analyse s'appuyant sur l'expertise de pièces endommagées à la suite d'essais particulièrement sévères nous a conduit à distinguer deux domaines d'investigation qui, bien qu'intimement liés, se prêtent à des approches différentes : Le matériau et la structure. Ces domaines vont constituer les deux parties de ce travail de thèse.

L'aspect *matériau* est essentiel car de la fabrication à l'utilisation en service, le feillard métallique constituant le monolithe va subir une succession de traitements thermiques qui vont bouleverser sa

L'aspect *matériau* est essentiel car de la fabrication à l'utilisation en service, le feillard métallique constituant le monolithe va subir une succession de traitements thermiques qui vont bouleverser sa microstructure, ses propriétés mécaniques et ses caractéristiques dimensionnelles : C'est le vieillissement.

Au sein de la partie "matériau" composée de trois chapitres, on commencera (chapitre II) par étudier les évolutions microstructurales au cours du vieillissement et en particulier le processus d'oxydation, dont les effets sont amplifiés par la faible épaisseur du substrat.

Au cours du chapitre suivant (chapitre III) on étudiera le comportement mécanique des feillards bruts en s'intéressant particulièrement au domaine des hautes températures et des basses contraintes.

Nous finirons ce volet matériau (chapitre IV) par l'étude des effets mécaniques du vieillissement qui transforme le feillard brut en composite oxyde-métal. On constatera d'abord l'effet de renfort dû à la couche protectrice d'alumine puis l'on finira avec l'étude des problèmes d'instabilité dimensionnelle qui peuvent se manifester après vieillissement isotherme ou cyclique.

Quand on en vient à examiner certains modes de ruine de supports métalliques, il apparaît que la fatigue thermomécanique joue un rôle qui peut être déterminant. Afin de pouvoir estimer les contraintes et déformations dans le monolithe soumis à un chargement thermique et optimiser sa conception pour mieux résister à la fatigue thermomécanique, on peut faire appel au calcul numérique. Dans ce but nous avons cherché à modéliser le comportement mécanique de la structure alvéolaire considérée comme un milieu homogène équivalent.

Ce travail centré sur les propriétés de la *structure* constitue la deuxième partie de la thèse.

Le cinquième chapitre amène à distinguer deux sous-structures aux comportements mécaniques très différents : un agencement des cellules en phase, souple, et un agencement en opposition de phase, rigide. Par la suite, en nous basant sur la mécanique des solides cellulaires et le calcul par éléments finis, nous avons étudié le comportement mécanique spécifique de ces deux "phases". Nous avons alors confronté ces résultats à l'expérimentation. Des essais à froid ont permis de quantifier l'effet des défauts géométriques sur le comportement élastique des nids d'abeille. Des essais à chaud ont montré la part respective de l'effet structure et de l'effet matériau.

Dans le sixième et dernier chapitre, on souhaite étudier la réponse d'un pot catalytique à un chargement thermique. Tout d'abord, il a fallu déterminer de manière précise le chargement thermique subi par une pièce en service par une série de mesures sur banc moteur. Ces résultats nous permettent de simuler correctement les conditions de chargement réel sur un maillage complet de la pièce. Ensuite, nous avons voulu déterminer la manière dont les deux "phases" extrêmes étaient réparties.

Enfin, c'est à l'aide de calculs simples et en synthétisant l'ensemble de nos résultats que nous proposerons des solutions pour améliorer la tenue à la fatigue thermomécanique des structures que nous avons étudiées.

CHAPITRE I

DURABILITE DU SUPPORT METALLIQUE :

ENJEUX ET PROBLEMES

I.1 Qu'est ce qu'un pot catalytique ?	7
I.1.1 La réglementation des émissions.....	7
I.1.2. Le convertisseur catalytique.....	9
I.1.3 Systèmes de dépollution.....	12
I.2 Quelle place pour le support métallique ?.....	15
I.2.1 Céramique contre métallique.....	15
I.2.2 Un contexte nouveau.....	17
I.3 Un problème complexe	19
I.3.1 Sollicitations.....	19
I.3.2 Analyse des modes de défaillance.....	20
I.3.3 Orientations de l'étude.....	29

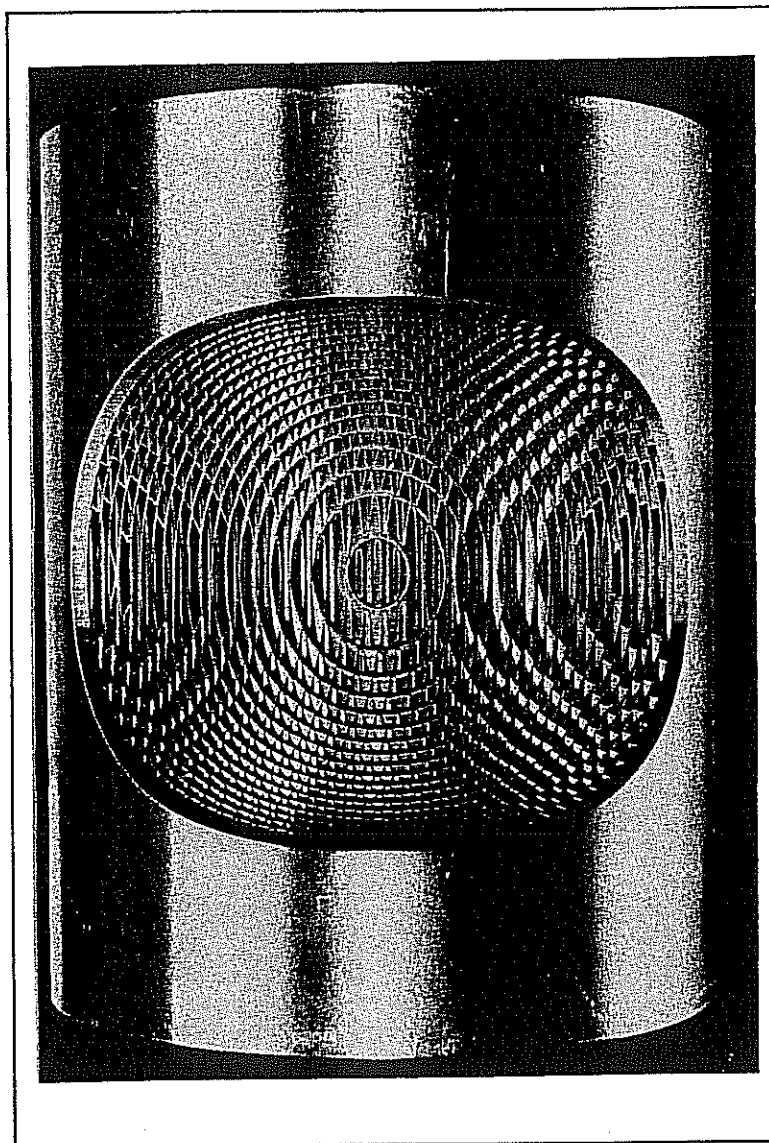


Fig. I.0 Monolithe métallique spirale découpé par électroérosion ($G=0,8$).

CHAPITRE I

DURABILITE DU SUPPORT METALLIQUE : ENJEUX ET PROBLEMES

I.1 QU'EST CE QU'UN POT CATALYTIQUE ?

I.1.1 La réglementation des émissions

(a) La pollution automobile

La combustion des hydrocarbures dans les moteurs des véhicules automobiles produit non seulement des espèces inoffensives comme le dioxyde de carbone CO_2 , le diazote N_2 et de la vapeur d'eau H_2O mais également un certain nombre d'espèces nocives :

—Des produits de la combustion imparfaite dans le moteur : le monoxyde de carbone CO qui est un poison notoire, mais aussi des oxydes d'azote à degrés d'oxydation divers NO_x et des hydrocarbures imbrûlés notés HC, tous deux contribuant à acidifier les précipitations.

—Des produits dérivés des additifs antidétonants : Le plomb Pb dont on connaît depuis l'antiquité Romaine les effets néfastes (saturnisme) mais également des composés halogénés tels que dioxines et furannes.

Le tonnage annuel considérable de ces émissions (Tableau I.1) justifie l'importance de l'enjeu de la dépollution automobile.

(b) La réglementation

La plupart des polluants que nous venons de citer sont visés par la réglementation : Ce sont le plomb Pb , et les gaz suivants : CO , NO_x , HC.

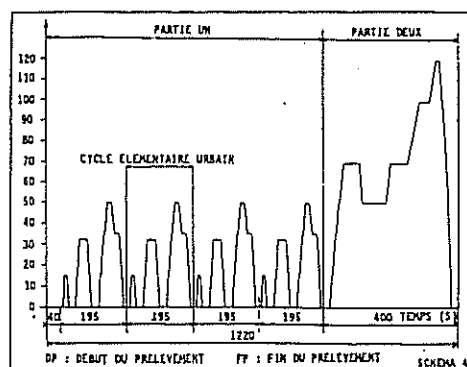
L'élimination du plomb se fait directement par l'abandon des antidétonants au plomb tétraéthyle (c'est l'essence "sans plomb") et ne nécessite donc pas de contrôle spécifique. Quantifier les émissions de polluants gazeux est plus difficile car ces dernières varient avec le régime de fonctionnement et la température initiale des organes moteurs; la mesure nécessite par ailleurs des installations fixes assez conséquentes.

Pour évaluer de manière réaliste et reproductible la quantité de polluants émise par un véhicule, on a établi des procédures de conduite (cycles) normalisées, effectuées sur banc à rouleaux. On mesure alors la masse de chaque polluant émis durant le cycle grâce à un système d'analyse de gaz. Les normes sont donc exprimées en grammes par cycle.

Cycles et normes différent entre Etats Unis et Europe. On a reproduit sur la figure I.1 le cycle Europe (EUDC=EUropean Driving Cycle) qui comprend une phase à basse vitesse suivie d'une phase à régime élevé. Le cycle américain (US Cycle) est différent car modes de conduite et mentalités sont différents et les normes d'émissions varient selon les états. Toutefois, ces réglementations présentent un point commun: De sévérité croissante, surtout aux Etats-Unis et plus particulièrement en Californie où elles ont vu le jour, ce sont elles qui conditionnent les choix technologiques en matière de dépollution, comme nous allons le voir par la suite. Concrètement, plusieurs stratégies sont possibles mais la plupart font appel à la même technique: le pot catalytique.

	Emissions des voitures part.(10 ³ t/an)	Emissions du trafic routier (10 ³ t/an)	Emissions totales (10 ³ t/an)	Part des voitures part. (%)
CO	6900	7800	10900	65
HC	1750	2000	2900	60
NO _x	550	1050	1600	35
SO ₂	60	130	1250	5
Particules	17	50	270	65
Pb	4	4	5	80
CO ₂	60000	90000	370000	15

Tab. I.1 Contribution des voitures particulières à la pollution de l'air en France en 1990 (AQA).



NORMES EUROPEENNES

Emissions (g/km)	CO	HC+NO _x	Particules
homologation	2,92	0,97	0,14
conformité de production	3,16	1,13	0,18

Fig.I.1 Cycle de conduite normalisé EUDC (vitesse en km/h en fonction du temps en s) et normes d'émissions en 1991 (Doc. ROSI).

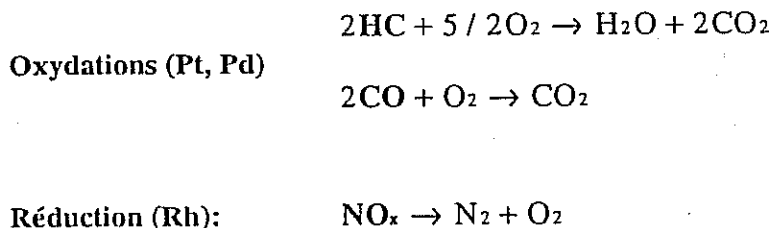
I.1.2 Le convertisseur catalytique

(a) Pourquoi un pot catalytique?

Pour réduire les émissions polluantes gazeuses, on peut soit agir à la source, c'est à dire au niveau de la chambre de combustion, soit traiter les gaz d'échappement. La première solution, si elle est séduisante du point de vue conceptuel (c'est le fameux "moteur propre"), ne pose pas moins bon nombre de difficultés; en effet, une combustion idéale impose d'assurer la stoechiométrie du mélange air-carburant car un excès d'air (mélange dit pauvre) favorise la formation d'oxydes d'azote alors qu'un mélange riche est plutôt réducteur favorisant ainsi la formation de CO et HC. Si techniquement la réalisation d'un moteur à combustion complète est possible en utilisant un mélange pauvre et en stratifiant la densité du mélange dans la chambre de combustion, on ne peut éviter la formation de NOx. Comme par ailleurs les normes sont de plus en plus strictes, elles rendent nécessaire l'utilisation d'un dispositif aval : c'est le convertisseur catalytique.

(b) Principes de fonctionnement

Le convertisseur catalytique permet l'élimination des espèces nocives grâce aux réactions d'oxydo-réduction qui se déroulent au contact de catalyseurs métalliques présents sous forme de microcristaux. Ces catalyseurs sont généralement des métaux précieux quoique de nombreuses recherches sont menées pour leur trouver des substituts moins coûteux. Leur action peut être résumée ainsi :



(c) Description

Pour augmenter la surface d'échange entre les gaz d'échappement et les catalyseurs, on disperse les cristallites de métaux précieux dans un substrat en alumine- γ très poreux, de très grande surface spécifique (100 m²/g) nommé le **wash-coat**. Ce dernier est lui-même déposé sur une structure alvéolaire qui constitue le **support de catalyseur** et dont les canaux sont traversés par les gaz d'échappement. C'est au contact des parois des canaux (figure I.2) que s'effectuent les réactions de dépollution.

Les deux types de support les plus utilisés sont les supports **céramique** en cordiérite extrudée et **métallique** en acier réfractaire Fe20Cr5Al. Leur parois sont très fines (150 à 200 μm pour la céramique, 40 à 50 μm pour le métallique) afin d'offrir une grande surface spécifique et de minimiser les pertes de charge.

La cordiérite est un mélange poreux (20 à 30% de porosité) de magnésie, d'alumine et de silice peu coûteux et résistant convenablement à la chaleur ($T_f = 1450^\circ\text{C}$).

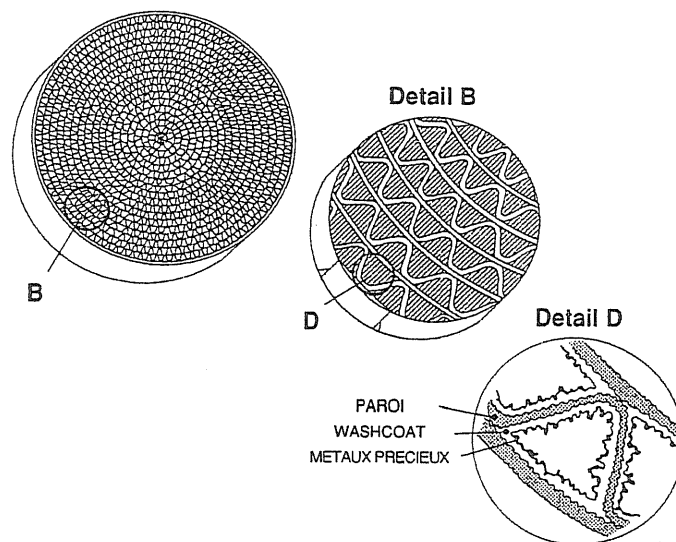


Fig. I.2 Description d'un pot catalytique à canaux droits. La forme des canaux correspond à un catalyseur métallique spirale.

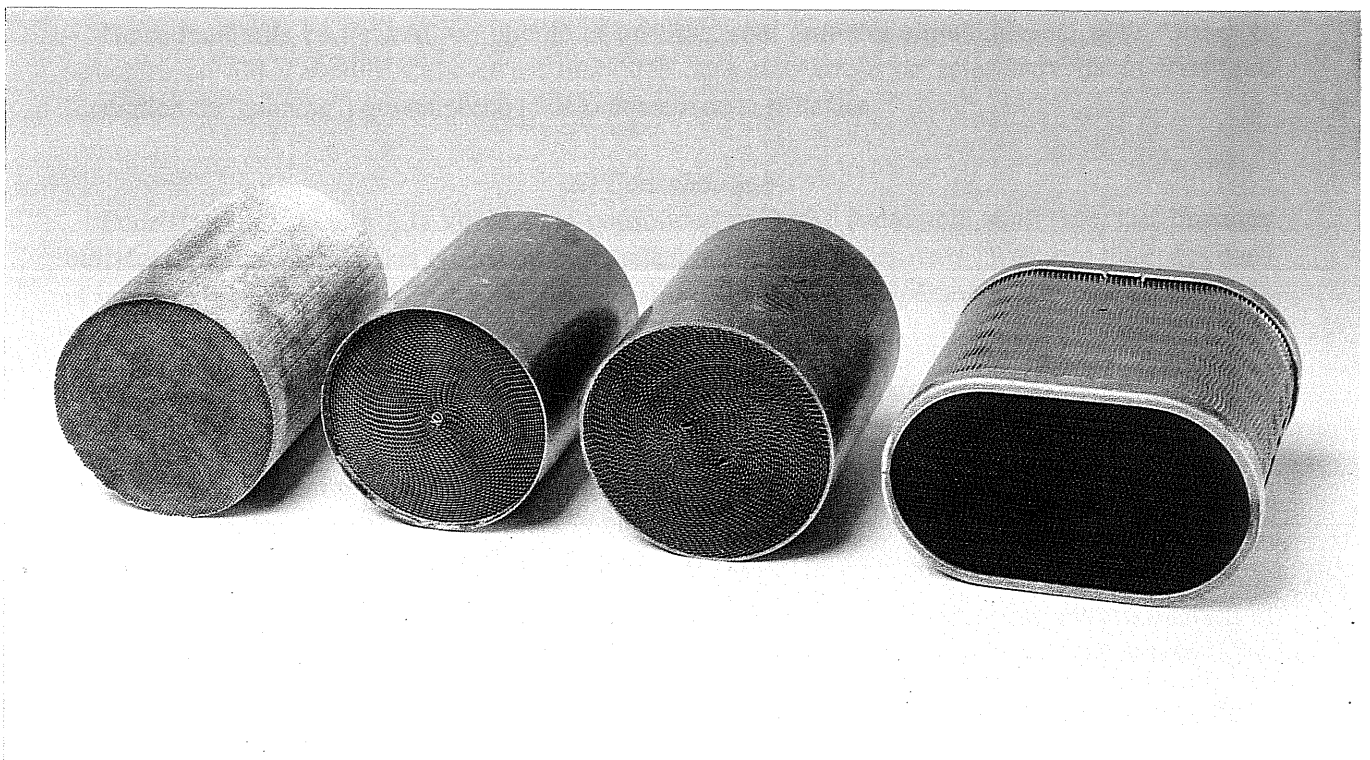


Fig. I.3 Variétés de supports de catalyseur ($G=0,3$). a) Monolithe céramique, b) Monolithe métallique spirale, c) Monolithe métallique en "S", d) Empilé à écoulement perturbé.

Les FeCrAl ($T_f=1570^\circ\text{C}$) sont des alliages alumino-formeurs à haute température dont la composition a été optimisée grâce à divers dopants (en particulier des terres rares) pour assurer une protection optimale contre l'oxydation (Cf chapitre II).

Les supports fabriqués à partir de ces matériaux se présentent généralement sous la forme de **monolithes** que l'on incorpore dans une **coquille** en acier inoxydable.

Les géométries des monolithes métalliques sont variées : La plus classique est l'enroulé spirale, mais on rencontre aussi d'autres structures telles que l'enroulé en S (S-shape) et l'empilé en chevrons (Herring bone) (figure I.3). Nous décrirons ces variantes plus précisément dans le chapitre V. Dans la plupart des cas, monolithe et coquille sont consolidés simultanément et ne forment qu'une seule pièce.

Les monolithes céramiques présentent moins de diversité et sont constitués de canaux droits de dimensions variables. On peut noter que l'assemblage entre le monolithe céramique et la coquille nécessite systématiquement l'adjonction d'un "mat" isolant.

(d) Fabrication

Voici en premier le schéma (figure I.4) de fabrication du support métallique enroulé spirale, auquel nous nous intéresserons tout particulièrement dans les derniers chapitres.

L'alliage utilisé pour former la structure alvéolaire est un alliage réfractaire Fe20Cr5Al laminé puis recuit sous forme de feuillards de 45 μm d'épaisseur (Cf Chapitre II).

(i) Formation de la structure

Deux feuillards en FeCrAl, un ondulé et un lisse, sont enroulés simultanément pour former la structure en nid d'abeille. Celle-ci est emboîtée dans une virole en acier inoxydable ferritique (opération de "canning") qui empêche le déroulement de la structure.

(ii) Consolidation

Pour fixer la structure à la virole et la consolider, on brase l'ensemble sous vide. Les brasures utilisées sont des bases nickel contenant bore, silicium et chrome. Les deux faces sont trempées dans la brasure d'environ un centimètre de part et d'autre du pot. Les températures atteintes au cours du process avoisinent les 1200°C .

La mise en place des éléments actifs se fait finalement en trois étapes (figure I.4).

- 1-*Préoxydation* à haute température du pot pour la formation d'une couche superficielle d'alumine qui doit améliorer l'accrochage du wash-coat
- 2-*Enduction* de wash-coat sur le monolithe
- 3-*Imprégnation* des métaux précieux à la surface du wash-coat

La fabrication du monolithe céramique comporte moins d'étapes : extrusion, puis enduction et imprégnation. Par contre, son montage dans la coquille nécessite l'emploi d'un "mat" métallique.

Le pot catalytique, qu'il soit métallique ou céramique, est alors monté en série sur la ligne d'échappement entre le collecteur et le silencieux mais tel quel, il n'est pas assez efficace pour passer les normes : Il faut l'intégrer à un système de dépollution.

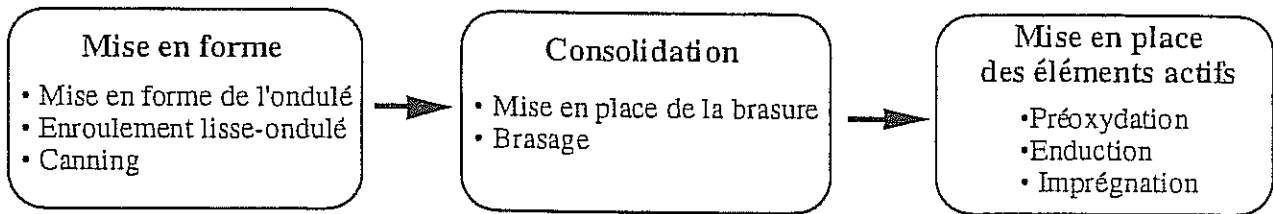


Fig. I.4 Etapes de la fabrication du support métallique spirale

I.1.3 Systèmes de dépollution

(a) Régulation λ

Examinons tout d'abord le cas du moteur à allumage commandé. Pour assurer un fonctionnement optimal du convertisseur (fig. I.5), on doit assurer la stoechiométrie du mélange air-essence dont la régulation est assurée par un système électronique qui pilote l'injection. La concentration en oxygène est mesurée par une électrode appelée sonde λ .

Un tel dispositif (fig. I.6) se nomme catalyseur 3-voies (3-way catalyst) puisque les trois polluants majeurs HC, CO et NOx sont traités. L'efficacité de conversion d'un tel dispositif est remarquable, dépassant 99% pour un catalyseur neuf.

Pour les véhicules équipés de moteurs Diesel, on se restreint généralement au pot dit d'oxydation. Les véhicules de faible cylindrée (moins de 1200 cm³ environ) et les deux-roues (moteurs deux-temps) sont équipés de catalyseurs 3-voies mais sans régulation λ , pour des raisons de coût et d'encombrement; les normes correspondantes sont bien entendu moins sévères.

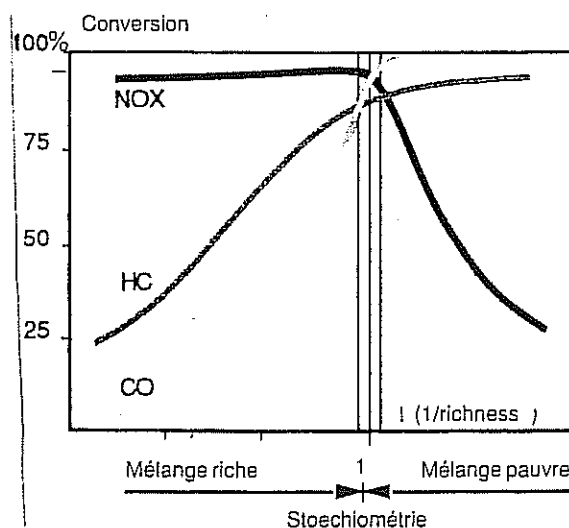


Fig. I.5 Fenêtre de fonctionnement optimal du catalyseur

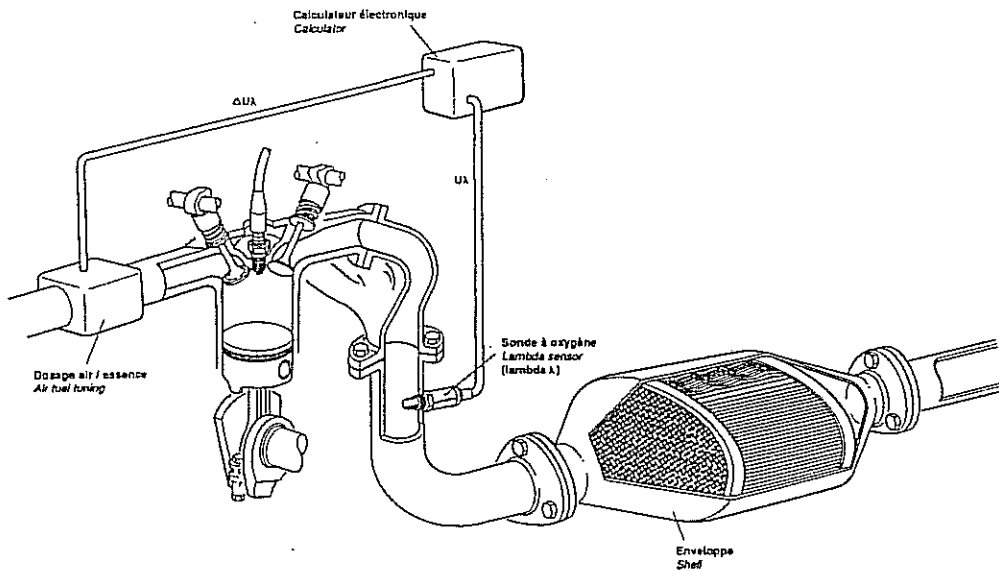


Fig. I.6 Synoptique du système de catalyse 3-voies.

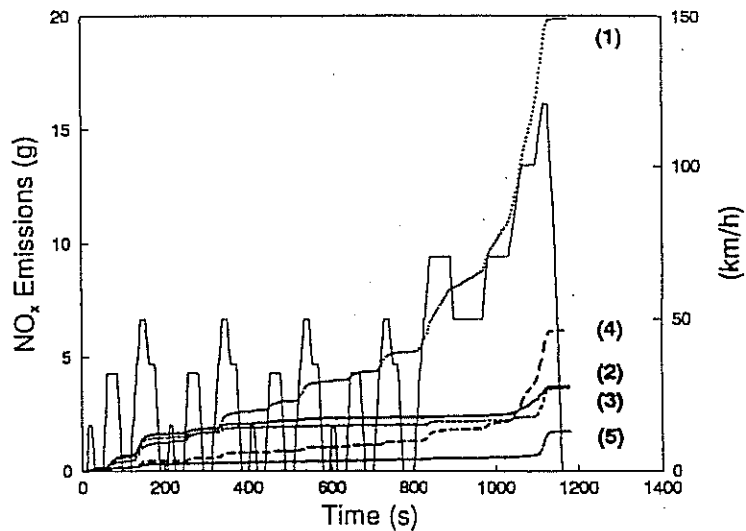
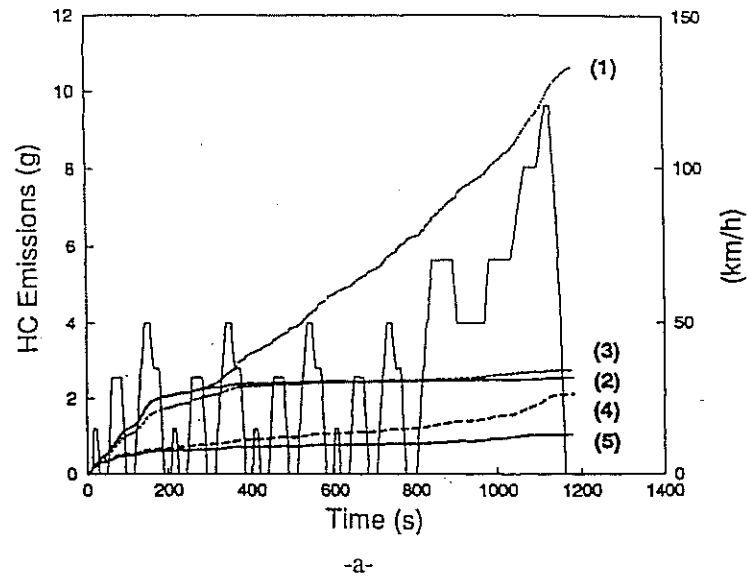
(b) Amorçage

Un pot catalytique est actif — taux de conversion supérieur à 50% du taux nominal — au dessus d'une température appelée température d'amorçage (light-off) qui varie selon les formulations mais est généralement proche de 350°C. Comme le monolithe est chauffé uniquement par les gaz d'échappement, son activation n'est pas immédiate et intervient approximativement au bout de 30s. Dans ces conditions le moteur pollue et le poids des émissions initiales lors de la procédure d'homologation sur cycle peut devenir très important, jusqu'à devenir la cause principale du non-respect des normes, si ces dernières deviennent très strictes. On met alors en place d'autres stratégies :

— Catalyseur d'amorçage (light-off catalyst). L'objectif est de rapprocher le pot du collecteur. Néanmoins, pour des raisons d'encombrement et de tenue mécanique on ne peut rapprocher le catalyseur dit principal (main catalyst), surtout quand il s'agit d'un pot céramique. On fait donc appel à un catalyseur d'appoint de petites dimensions, généralement métallique, qui en amorçant plus tôt permet de réduire le niveau des émissions initiales.

Le graphe de la figure I.7 illustre les performances respectives de divers systèmes catalytiques au cours du cycle EUDC. Le catalyseur d'amorçage est insuffisant à lui tout seul mais, couplé au catalyseur principal, il réduit considérablement le niveau des émissions.

— Catalyseur préchauffé. Dans le cas de normes très sévères (normes Californiennes) il faut gagner encore davantage sur la phase initiale : on préchauffe alors le catalyseur généralement à l'aide d'un dispositif électrique, ce qui nécessite l'utilisation d'une batterie supplémentaire. Le support de catalyseur est alors bien évidemment métallique.



Vehicle NO_x emissions
EC + EUDC cycle

- (1) without catalyst
- (2) ceramic catalyst
- (3) main metallic
- (4) light-off alone
- (5) main metallic + light-off

-b-

Fig. I.7 Performances comparées de divers systèmes de dépollution En (a) nous avons les émissions d'hydrocarbures imbrûlés (HC), en (b) les émissions d'oxyde d'azote NO_x. On peut constater que l'association catalyseur d'amorçage (Light Off) et principal fournit le meilleur résultat.

I.2 QUELLE PLACE POUR LE SUPPORT MÉTALLIQUE ?

I.2.1 Céramique contre métallique

Bien que remplissant la même fonction, supports céramique et métallique présentent un certain nombre de différences. Examinons les avantages et inconvénients du support métallique par rapport au support céramique :

(a) Avantages

- Propriétés mécaniques :

- ⇒ Meilleure résistance aux chocs et aux vibrations, point faible des céramiques nécessitant l'emploi d'un mat isolant entre le monolithe et la coquille.

- Propriétés thermiques :

- Conductivité élevée et capacité calorifique moindre.

- ⇒ Activation rapide

- ⇒ Meilleure dissipation de la chaleur, donc atténuation des surchauffes locales en cas de coupures d'allumage.

- Caractéristiques géométriques

- Parois d'épaisseur 50 μm contre 200 μm pour le support céramique

- ⇒ Perte de charge réduite, densité de canaux supérieure

- ⇒ Compacité plus élevée d'où une plus grande souplesse de positionnement dans la ligne d'échappement.

Le tableau I.2 résume les propriétés physiques et mécaniques comparées des deux matériaux.

(b) Inconvénients

- Stabilité dimensionnelle à haute température inférieure à la structure céramique pouvant entraîner un écaillage du wash-coat.

- Coût du matériau métallique, Fe20Cr5Al, et de l'étape de brasage sous vide (figure I.8) rendant le monolithe en métal nettement plus cher que le céramique.

A l'heure actuelle, malgré l'ensemble des avantages qu'il présente, son coût rend prohibitive l'utilisation du support métallique sur des grandes séries. Néanmoins, le changement progressif des contextes juridique, économique et technique ouvre des perspectives favorables, moyennant certaines conditions.

	Métal	Céramique
Capacité calorifique spécifique (kJ/kgK) entre 0 et 100°C	0,5	1,05
Conductivité thermique (W/mK)		
20°C	14	1,0
600°C	20	0,8
Densité	7,3	2,5-2,7

Tab. I.2 Caractéristiques comparées métal-céramique

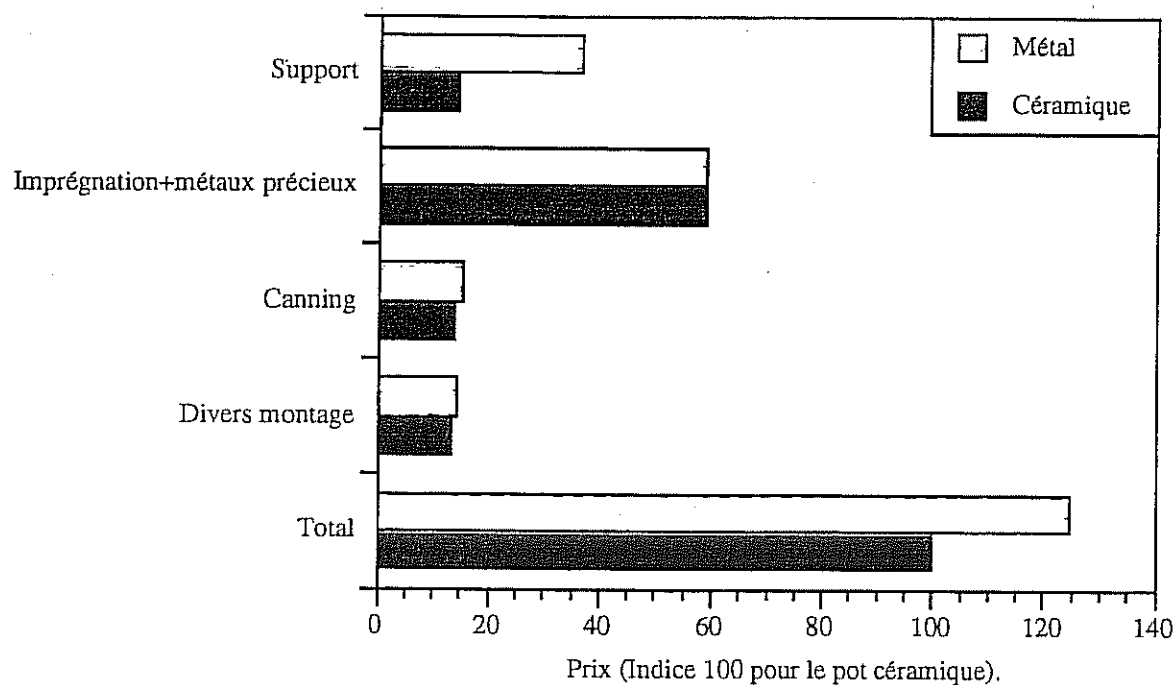


Fig. I.8 Répartition des coûts pour deux pots catalytiques, un céramique et un métallique de volume identique (986 cm³). La différence de prix entre les deux supports se répercute directement sur le produit final.

1.2.2 Un contexte nouveau

Avant d'examiner les évolutions récentes, il est nécessaire de rappeler l'historique du marché des pots catalytiques depuis leur apparition au début des années 70 aux Etats Unis et au Japon.

(a) La suprématie du pot céramique

Le produit qui s'est d'abord imposé a été le pot catalytique céramique. Inspirés par les catalyseurs de l'industrie chimique, les premiers dispositifs étaient peu adaptés aux véhicules automobiles : Ainsi le "dual bed" était constitué de billes en céramique (alumine) recouvertes de dépôt catalytique. Malheureusement l'efficacité de conversion était médiocre en raison de la faible surface spécifique offerte par les sphères et la contre-pression élevée résultant du dispositif. De plus, la tenue mécanique de l'ensemble laissait à désirer.

Les supports en cordiélite extrudée ont constitué un progrès considérable : Légers, faciles à produire en grande série, peu coûteux, naturellement compatibles avec le washcoat et mécaniquement stables à haute température, ils équipent toujours la majorité des véhicules catalysés.

Leurs principaux défauts, en l'occurrence une mauvaise tenue aux chocs mécaniques et thermiques sont compensés par l'utilisation d'un mat isolant entre le pain et la coquille ainsi qu'un positionnement assez en aval sur la ligne d'échappement. Enfin, le type de conduite aux Etats Unis, peu nerveux, entraîne des sollicitations sur la structure plutôt réduites.

C'est l'ouverture du marché européen (Allemagne, Suisse, Scandinavie) qui a offert une première ouverture au concurrent métallique vers le milieu des années 80.

La naissance du support métallique est principalement liée à deux opportunités : tout d'abord, la recherche de nouveaux débouchés pour les alliages réfractaires FeCrAl, de mise au point récente et coûteuse, puis le transfert par l'industrie nucléaire de compétences sur le brasage sous vide à certains industriels.

Le mode de conduite européen ainsi que le type de motorisation sollicitent davantage le catalyseur qui se doit d'être à l'image des véhicules qu'il équipe : Hautes performances. Les catalyseurs métalliques équipent donc Ferrari, Mercedes Benz, BMW et Porsche.

Toutefois, la raison économique l'emporte logiquement et dans l'ensemble, les applications du support métallique dans l'automobile demeurent encore marginales et concernent soit des véhicules haut de gamme, soit des modèles très spécifiques pour lesquels la céramique ne peut être utilisée (problème d'encombrement par exemple). Il est en effet difficile de convaincre les constructeurs automobiles d'abandonner des partenaires sûrs fabricant un produit fiable et bon marché...

(b) Nouvelles normes / nouvelles applications

Au début des années 90 l'ensemble des pays européens, récalcitrants jusqu'alors pour imposer les normes antipollution, se sont mis au diapason des Etats Unis.

Là-bas, la législation diffère suivant les états. C'est en Californie où ont pratiquement vu le jour les réglementations sur les émissions automobiles que les normes sont les plus sévères. En effet, après les normes L.E.V. (Low Emission Vehicle) prenant effet en 98, la surenchère à la dépollution continue avec la programmation des U.L.E.V. de 1998 à 2004 (Ultra Low Emission Vehicle) et même des Zero.E.V.

En Europe, il n'est pas question d'imposer dans un avenir proche des normes aussi sévères. Néanmoins les stratégies de dépollution doivent être modifiées et dans l'ensemble, on va assister à un rapprochement du collecteur et généraliser l'utilisation de catalyseurs d'amorçage (Starter catalyst) placés près du collecteur pour commencer la catalyse le plus tôt possible.

Par ailleurs, les normes sont progressivement étendues à tout ce qui brûle de l'essence, et en particulier aux moteurs 2 temps, ouvrant ainsi le marché des 2 roues peu propice à l'utilisation du support céramique à cause des niveaux élevés de vibration, et des problèmes d'implantation.

Nous n'aborderons pas le cas du catalyseur pour moteur Diesel qui présente un certain nombre de particularités nécessitant des développements hors du contexte de cette étude.

Finalement, il apparaît que ces évolutions vont conduire à une élévation des niveaux de température et de sollicitations mécaniques dans les supports de catalyseurs.

(c) Les exigences techniques

Cette nouvelle donne ainsi que le contexte de concurrence permanente avec le support céramique ont renforcé les exigences en termes de performances et durabilité. Explicitons un peu plus en détail ces concepts.

(i) Performances

- *Efficacité catalytique.* Elle est liée aux propriétés à l'amorçage et à l'efficacité de conversion et concerne donc la formulation du Wash-Coat ainsi que l'intensité des transferts de masse entre gaz et paroi.
- *Niveaux de pertes de charge.* Ces dernières dépendent des caractéristiques géométriques du monolithe et du divergent à l'amont du catalyseur.
- *Tenue mécanique à la température.* La structure doit encaisser les chocs thermiques.

(ii) Durabilité

Il s'agit de maintenir les performances initiales et d'assurer l'intégrité mécanique de la structure au cours de la vie du pot catalytique (ou du moins de la durée de garantie du véhicule).

En effet, sous l'effet combiné des sollicitation thermiques ou mécaniques on peut assister à une détérioration du wash-coat et de la structure. Une perte importante de wash-coat est inadmissible pour le fabricant à cause de l'obligation de recyclage : La perte de métaux précieux constitue non seulement un préjudice économique mais peut présenter une éventuelle toxicité.

Deux axes de recherche se dégagent alors :

- L'étude du wash-coat, de sa stabilité à haute température et de son accrochage sur le substrat sous-jacent.
- L'étude de la structure, de sa résistance à la corrosion, de sa stabilité dimensionnelle et de sa tenue mécanique à chaud.

On considérera aussi bien les processus de dégradation continus (le vieillissement en service) que l'effet de surcharges exceptionnelles (coupures d'allumage, résonances mécaniques).

L'étude des propriétés du wash-coat est réalisée à l'Institut Français du Pétrole : nous n'en parlerons donc pratiquement pas. Il faut néanmoins souligner l'importance de cet aspect du problème, surtout dans un contexte de hautes températures : En effet le wash-coat est constitué d'alumine- γ , instable au dessus d'environ 900°C. Elle est donc stabilisée à l'aide de divers additifs mais ce procédé a ses

limites, physiques. Il est donc probable que certains niveaux de température ne pourront être dépassés, même si la structure, elle, résiste.

Maintenant que nous avons exposé contexte et enjeux industriels de la durabilité du support métallique, il faut en expliciter les aspects techniques afin de définir les orientations scientifiques de notre étude. Comme il s'agit d'un problème pour le moins complexe, il nous faut procéder à une analyse préliminaire des modes de défaillance de la structure. Cette analyse sera basée sur des expertises rigoureuses de produits ayant été testés dans des conditions extrêmement sévères.

I.3 UN PROBLÈME COMPLEXE

I.3.1 Sollicitations

Avant d'examiner les modes de ruine du support métallique il nous faut préciser les sollicitations auxquelles la pièce est soumise.

(a) Sollicitations mécaniques pures

Le pot catalytique est, du fait de son positionnement, soumis à des sollicitations vibratoires causées par le moteur, la route et la pulsation des gaz d'échappement. Sur la figure I.9 on peut voir un spectre caractéristique obtenu sur banc moteur. En ordonnée figurent les accélérations axiales maximales alors qu'en abscisse figure la fréquence de rotation du moteur. Sur ce graphe les accélérations ne dépassent pas 15 g. Toutefois, dans certains cas, aux fréquences de résonance de la ligne d'échappement, les accélérations peuvent dépasser 100 g. On peut finalement noter que ces sollicitations sont principalement axiales.

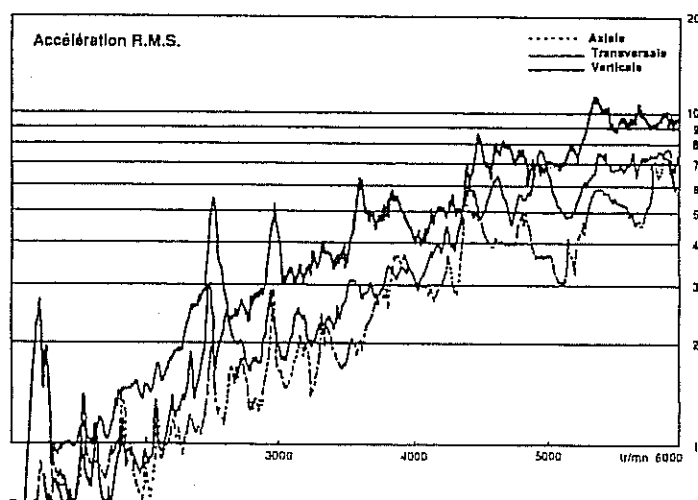


Fig I.9 Sollicitations vibratoires axiales (en g) subies par un pot catalytique métallique

(b) Sollicitations thermomécaniques

Les sollicitations mécaniques pures que nous avons décrites ne font intervenir que l'inertie de la pièce et sont donc de faible intensité. Les champs de température qui se développent en service

peuvent par contre être à l'origine de contraintes et déformations importantes : ce sont des sollicitations thermomécaniques. A l'origine des contraintes on peut distinguer l'effet des gradients thermiques :

- Gradients *radiaux* dus à l'évacuation périphérique de la chaleur (par rayonnement, par convection dans l'air, par les projections d'eau) et à l'hétérogénéité de distribution du flux gazeux à l'entrée du monolithe,
- gradients *longitudinaux* à cause de l'inertie thermique de la structure durant les phases transitoires (accélérations, projection d'imbrûlés sur le monolithe),
- gradients (radiaux et longitudinaux) dus à l'élévation de température consécutive à l'exothermie des réactions catalytiques,

des contraintes et déformations dues à l'effet de la coquille :

- La différence de coefficient de dilatation entre coquille et monolithe induit en particulier un cisaillement important à l'interface. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas d'une coquille austénitique.

(c) Sollicitations thermochimiques

Si les gradients de température sont à l'origine de contraintes, le **niveau des températures** et l'**environnement gazeux** (milieu oxydant, carburant et nitrurant) influent directement sur la durée de vie du feuillard par l'intermédiaire de l'oxydation. Ces phénomènes deviennent significatifs au dessus de 850°C.

I.3.2 Analyse des modes de défaillance

(a) Identification de l'endommagement

Si les performances initiales d'un système de dépollution peuvent être évaluées, la durabilité d'un support de catalyseur est difficile à estimer du fait de l'absence de techniques de contrôle non-destructif. A moins que le monolithe ne soit entièrement détruit (ce qui est très exceptionnel) auquel cas la cause est généralement identifiée (dysfonctionnement grave du moteur), un endommagement partiel est difficile à estimer. En effet, il est délicat de se référer à une *mesure de dépollution* car à l'heure actuelle on ne saurait faire la différence entre la perte d'efficacité due au vieillissement thermique du wash-coat (coalescence, empoisonnement du catalyseur) et celle due à l'endommagement de la structure.

Un moyen indirect pour évaluer un endommagement grave du support (fusion partielle, affaissement des canaux) est la mesure des pertes de charge, qui augmentent avec le degré d'endommagement. Toutes les autres méthodes sont destructives. On peut ainsi citer le push test, qui évalue grossièrement la qualité du brasage (fig. I.10).

Actuellement, le moyen le plus sûr pour identifier l'endommagement à la suite d'un test d'évaluation est encore l'observation visuelle, à l'oeil nu ou au microscope, bien que de nouvelles techniques telles que le scanner aux rayons X (tomodensimètre X) donnent des résultats intéressants (Cf Chap. VI).

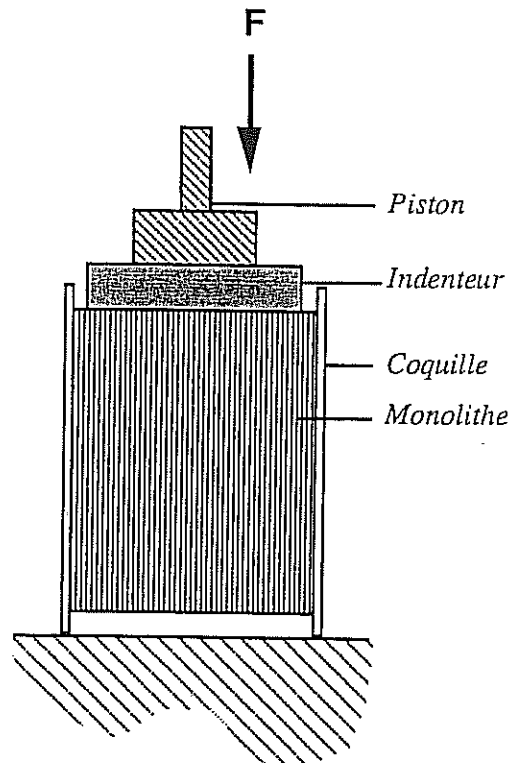


Fig. 1.10 Schéma de principe du Push-Test. Le piston appuie sur l'indenteur cylindrique dont on peut sélectionner le diamètre en fonction de la zone à tester. Une contrainte de cisaillement à la rupture seuil est fixée en dessous de laquelle la pièce est portée au rebut.

(b) Les tests d'évaluation

Chaque test est une procédure reproductible permettant de simuler l'effet de l'une ou de plusieurs des sollicitations citées précédemment, de préférence de manière accélérée par rapport au vieillissement réel.

Sollicitations mécaniques pures : Le "hot shake test", essai sur pot vibrant à chaud (jusqu'à 1000°C) à haute fréquence et à hauts niveaux d'accélération (jusqu'à 100 g cc).

Sollicitations thermomécaniques : Essais sur banc moteur, dans des conditions moteur ou gaz bien définies.

Sollicitations thermochimiques : Tests d'oxydation isothermes ou cycliques, pour l'homologation d'un feillard. Certains vont jusqu'à 1200°C pendant des centaines d'heures.

(c) Analyse des modes de défaillance

Bien que la dégradation du support métallique soit généralement causée par la synergie de toutes les sollicitations citées et rarement une seule, on peut néanmoins essayer de classer les types d'endommagement en fonction du type de sollicitation le plus impliqué.

(i) Sollicitations thermochimiques

On peut distinguer deux types de problèmes majeurs : la corrosion à chaud et les problèmes de stabilité dimensionnelle isotherme.

- Corrosion à chaud : A très haute température ou pour des nuances de feuillards peu performantes, la corrosion peut être un facteur critique si on épuise la réserve d'aluminium contenue dans le feuillard. Dès lors on assiste à une oxydation du chrome puis du fer, de cinétique beaucoup plus rapide que celle associée à la formation d'alumine. L'alliage devient alors friable ce qui conduit à la ruine de la structure.

Près du joint brasé, les mécanismes d'oxydation peuvent être différents. En effet, en raison des modifications locales de composition on n'est plus forcément alumino-formeur. Sur la micrographie de la figure I.11 on peut observer la microstructure d'une zone proche d'un joint brasé vieilli (banc moteur). On peut y remarquer une couche externe d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), des oxydes internes (Al_2O_3) mais aussi la précipitation de nitrures et carbures. On conçoit alors que la durée de vie de l'assemblage riche d'être plus courte que celle du feuillard isolé (Ces aspects microstructuraux seront approfondis dans le chapitre II).

- Stabilité dimensionnelle isotherme : Il existe de nombreuses preuves expérimentales de l'effet mécanique de la croissance d'une couche d'alumine sur un substrat métallique. Dans le cas du support de catalyseur ces effets sont amplifiés par la faible épaisseur du substrat. On peut alors assister à des déformations significatives du substrat, sans contraintes extérieures. Ainsi, après un maintien isotherme prolongé à 1100°C sous air, un monolithe métallique non brasé s'est déformé (allongement) de 3%. Par ailleurs, le cyclage thermique qui se superpose accentue ces phénomènes d'instabilité dimensionnelle qui devient alors anisotherme. Dans ce cas oxydation et mécanique sont couplées et nous étudierons ce phénomène en détail dans le chapitre IV. Le léger bombement que présente le monolithe brasé de la figure I.12 illustre l'instabilité dimensionnelle anisotherme puisque la pièce a été cyclée aux alentours de 1000°C .

Pour des niveaux de température plus élevés et un cyclage intense et prolongé, ces déformations peuvent devenir très significatives et avoir des conséquences beaucoup plus graves. On peut observer sur la micrographie de la figure I.13 la forme des cellules dans la zone la plus sollicitée thermiquement d'un monolithe vieilli sur banc moteur. Le niveau de déformation est tel que les canaux s'affaissent et bloquent le passage des gaz. Ceci conduit littéralement à l'éclatement de la partie amont sous l'effet de la pression des gaz d'échappement (figure I.14).

Une conséquence moins grave mais néanmoins pénalisante est l'endommagement du wash-coat qui accomode l'allongement du substrat en se fracturant (figure I.15), ce qui peut finalement conduire à son décollement.

On peut noter toutefois que les types d'endommagement que nous venons de citer correspondent à des processus progressifs, et ne peuvent être causés par une surchauffe temporaire, même importante. On ne peut par conséquent les provoquer que par des essais de vieillissement simulé, sur feuillard seul — essentiellement par ATG — ou sur monolithe (essais banc moteur), de longue durée (de l'ordre de la centaine d'heures, voire le millier).

Par ailleurs, dans un monolithe en service, l'hétérogénéité des champs de température liée à la géométrie de l'écoulement amont et aux conditions de refroidissement crée une hétérogénéité de vieillissement (Cf chapitre II) dont il faut tenir compte lors de l'interprétation des analyses.

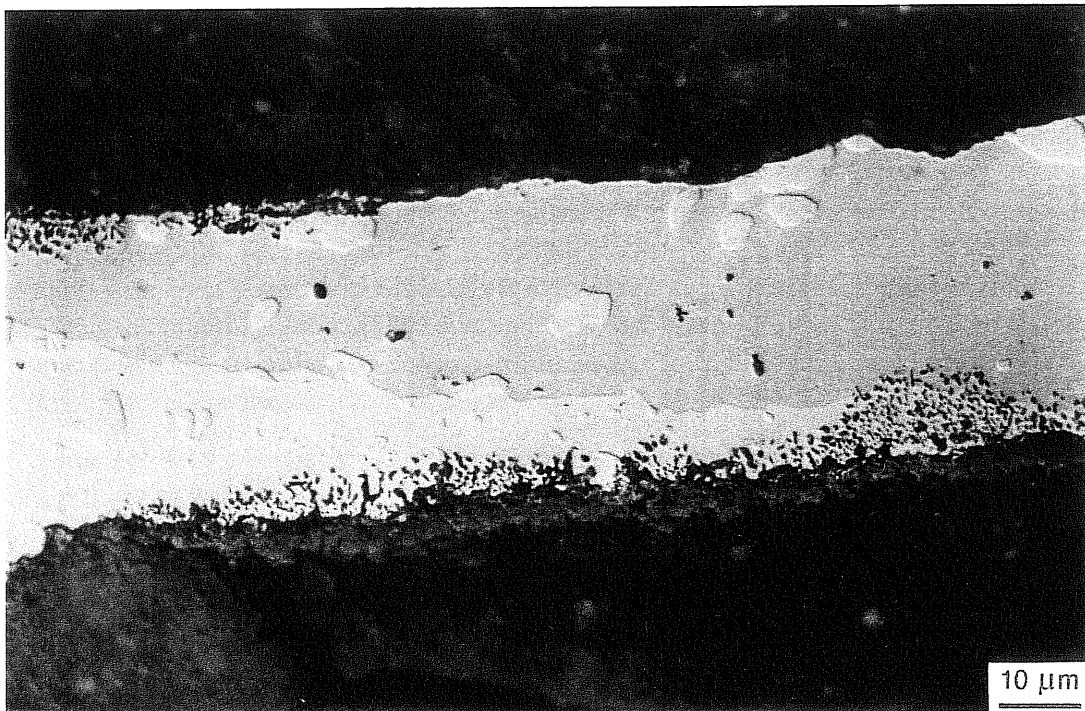


Fig. I.11 Vue en microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée. Microstructure d'un joint brasé d'un monolithe vieilli sur banc moteur 2-temps à plus de 1000°C. A l'extérieur nous avons de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et l'on peut observer une importante oxydation interne (petits précipités). Les phases en blanc et en relief sont des carbures de chrome.

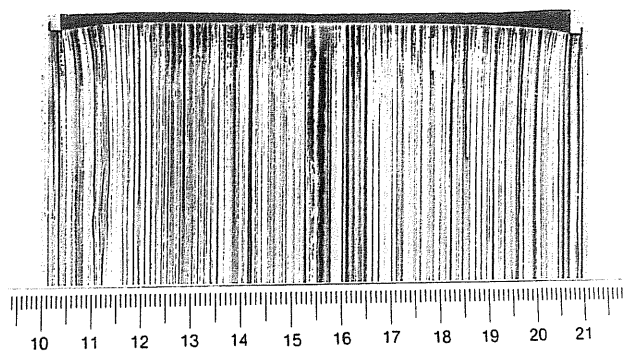


Fig. I.12 Bombement d'un monolithe cyclé sur banc moteur 4-temps à environ 1000°C.

(ii) Sollicitations mécaniques

Fatigue oligocyclique

— **Fabrication** : Paradoxalement, c'est avant même sa mise en service que le monolithe est soumis à un des cyclages les plus sévères : L'étape de brasage. Bien que le process soit isotherme, il se développe inévitablement des gradients thermiques lors des transitoires (et donc surtout au refroidissement) dont l'évolution est rendue complexe aussi bien par la thermique du système coquille-monolithe que par l'hétérogénéité de la distribution de température sur la charge du four. On introduit au refroidissement d'importantes contraintes de traction et de cisaillement en périphérie qui peuvent conduire à une décohésion entre monolithe et coquille. Ce type d'anomalie est révélé par l'observation visuelle et le test de poussée. Il est alors clair que s'il s'est produit une anomalie lors du brasage (mauvais mouillage donc faible fraction de joints brasés, formation de phases fragiles), le joint risque davantage de céder. On peut observer sur la figure I.16 un joint fissuré au niveau des phases fragiles après refroidissement d'un assemblage brasé.

— **Tenue en service** : Le cycle correspondant est le cycle de fonctionnement moteur ou l'alternance entre un fonctionnement au ralenti et un fonctionnement à pleine charge : Il s'agit donc davantage de fatigue-fluage que de fatigue pure. Les conséquences de ce cyclage peuvent être une véritable ruine de la structure par décohésion périphérique entre monolithe et coquille. et un endommagement du wash-coat dans les zones les plus déformées.

Les efforts auxquels la structure est soumise sont multiaxiaux :

Le niveau de contraintes radiales et tangentielles dépend essentiellement du comportement thermomécanique de la structure alvéolaire et des gradients radiaux dans le monolithe. La figure I.17 montre l'effet des contraintes radiales et tangentielles sur la tenue d'une cellule. On peut noter que la fissuration donc la rupture intervient préférentiellement à la limite entre zone brasée et feuillard mince.

Les contraintes axiales dans le feuillard ou de cisaillement à l'interface entre coquille et monolithe dépendent quant à elles essentiellement des coefficients de dilatation respectifs du FeCrAl et de l'acier inoxydable composant la virole (différents pour une coquille austénitique) ainsi que des gradients axiaux dans le monolithe. La figure I.18 montre l'intérieur de la coquille d'un pot endommagé. Le monolithe s'est détaché de la coquille et seule une dernière couche de feuillard ondulé demeure. On peut observer des fissures transversales périodiques qui illustrent le flambement plastique en compression localisé du feuillard ondulé sous l'effet des contraintes axiales.

Ce type d'endommagement, contrairement au précédent, peut survenir assez vite et peut être sensible à une surcharge thermique (défaut d'allumage). Il est généralement étudié sur banc moteur, bien que nous ayons tenté de réaliser un test plus spécifique (Cf VI).

Fatigue à grand nombre de cycles

Il s'agit là de la tenue aux sollicitations vibratoires que nous avons décrites précédemment et qui peuvent aussi causer une décohésion coquille-monolithe à la périphérie puisque c'est l'inertie du monolithe qui est à l'origine des contraintes. Ces dernières sont un cisaillement interfacial d'autant plus intense que la fraction de joint brasé est faible. Pour un catalyseur principal (masse 1 kg) de diamètre 100 mm avec une fraction surfacique de joint brasé habituelle ($f_s \approx 0,25$) cyclé à 100 g, ces contraintes restent faibles — de l'ordre de 1 MPa —.

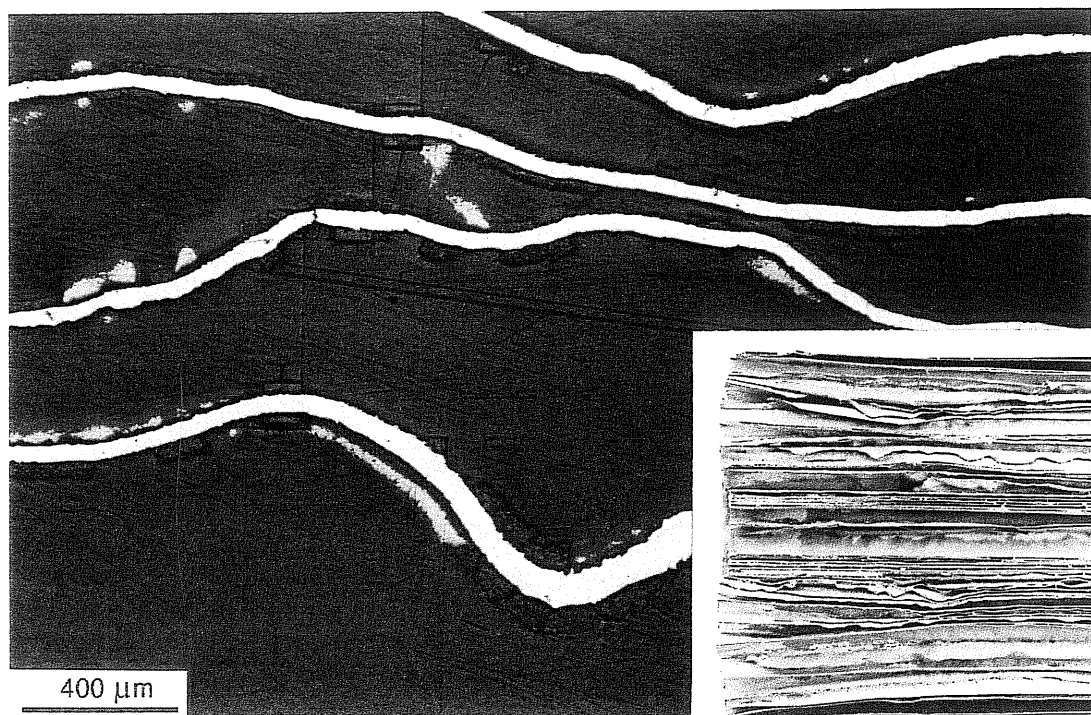


Fig. I.13 Vue en microscopie optique. Déformation longitudinale des cellules d'un monolithe vieilli sur banc moteur 2-temps à plus de 1000°C. En bas ,à gauche, coupe longitudinale amont du monolithe (G=1,4).
droite.

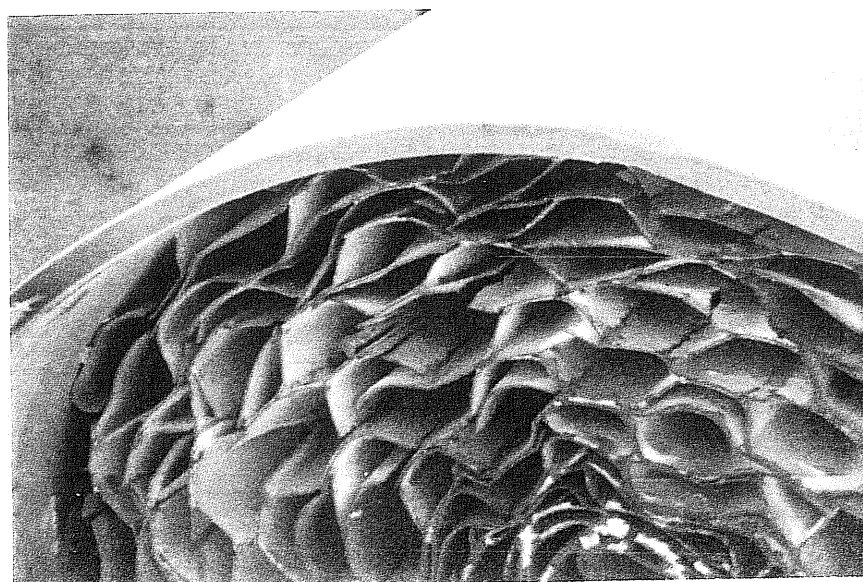


Fig. I.14 Eclatement de la partie amont d'un monolithe vieilli sur banc moteur 2-temps à plus de 1000°C. (Vue au MEB, G=5)

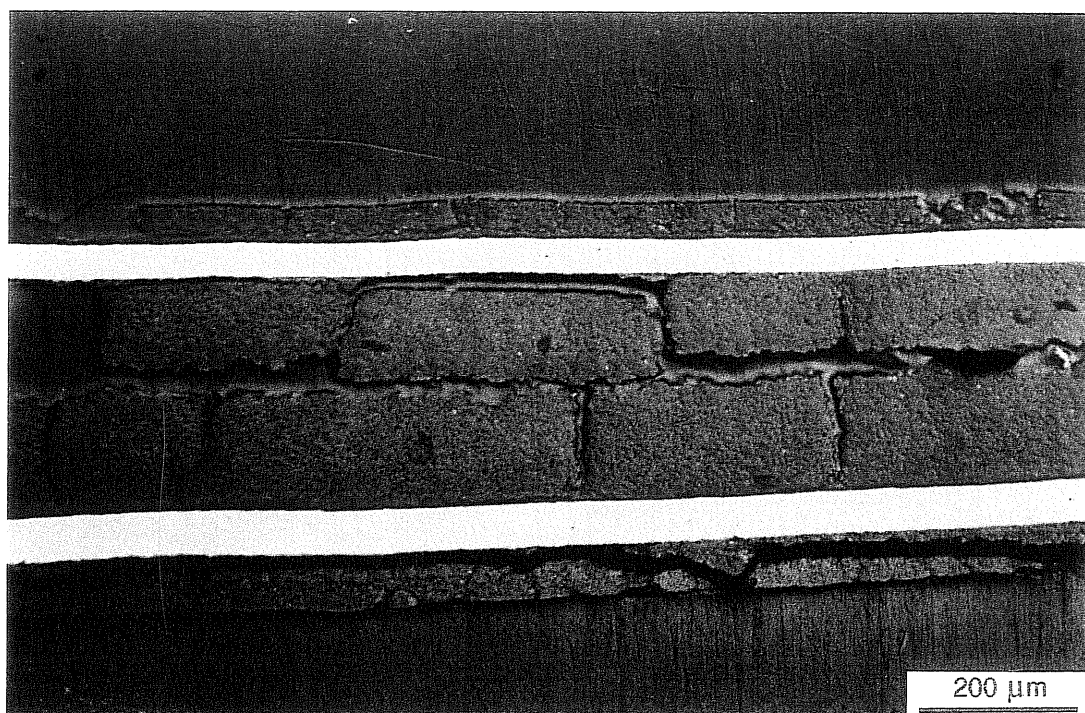


Fig. I.15 Vue en microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée. Coupe longitudinale d'un monolithe vieilli sur banc moteur 2-temps à plus de 1000°C. Fissuration du wash-coat.

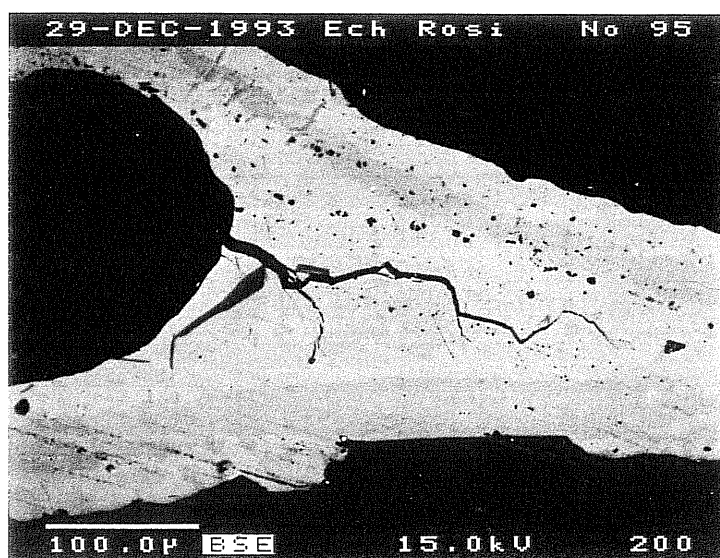


Fig. I.16 Vue en microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée. Joint fragilisé par des phases fragiles (borures, indiqués par B) ayant rompu au refroidissement après brasage. Les fissures se localisent dans les intermétalliques riches en nickel, visiblement fragiles.



Fig. I.17 Vue en microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée. Effets conjugués de la fatigue radiale et tangentielle en périphérie du pot. On peut noter que la fissuration (flèche) a lieu à la limite de la zone affectée par le brasage.

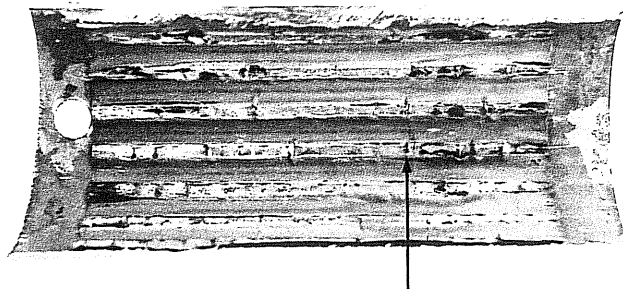


Fig. I.18 Coupe longitudinale d'un monolithe vieilli sur banc moteur 2-temps à plus de 1000°C. Flambement plastique localisé (flèches) du feuillard ondulé sous l'effet de la fatigue oligocyclique ($G=0,77$).

Néanmoins température et nombre de cycles peuvent suffire à entraîner la décohésion. Ce type d'endommagement est étudié par des essais sur pot vibrant ("hot shake test"). Un excitateur permet d'imposer des accélérations d'intensité et de direction variables. La décohésion conduit généralement le monolithe à s'encastrent dans le convergent ce qui a pour effet d'augmenter les pertes de charge de manière significative.

Un autre effet des vibrations est aussi d'accélérer le décollement du wash-coat. L'adhérence de ce dernier est évaluée par des tests spécifiques (Peel-Off).

Le synoptique de la figure I.19 résume l'ensemble des modes de défaillance que nous venons de décrire ainsi que les tests d'évaluation qui leur sont associés.

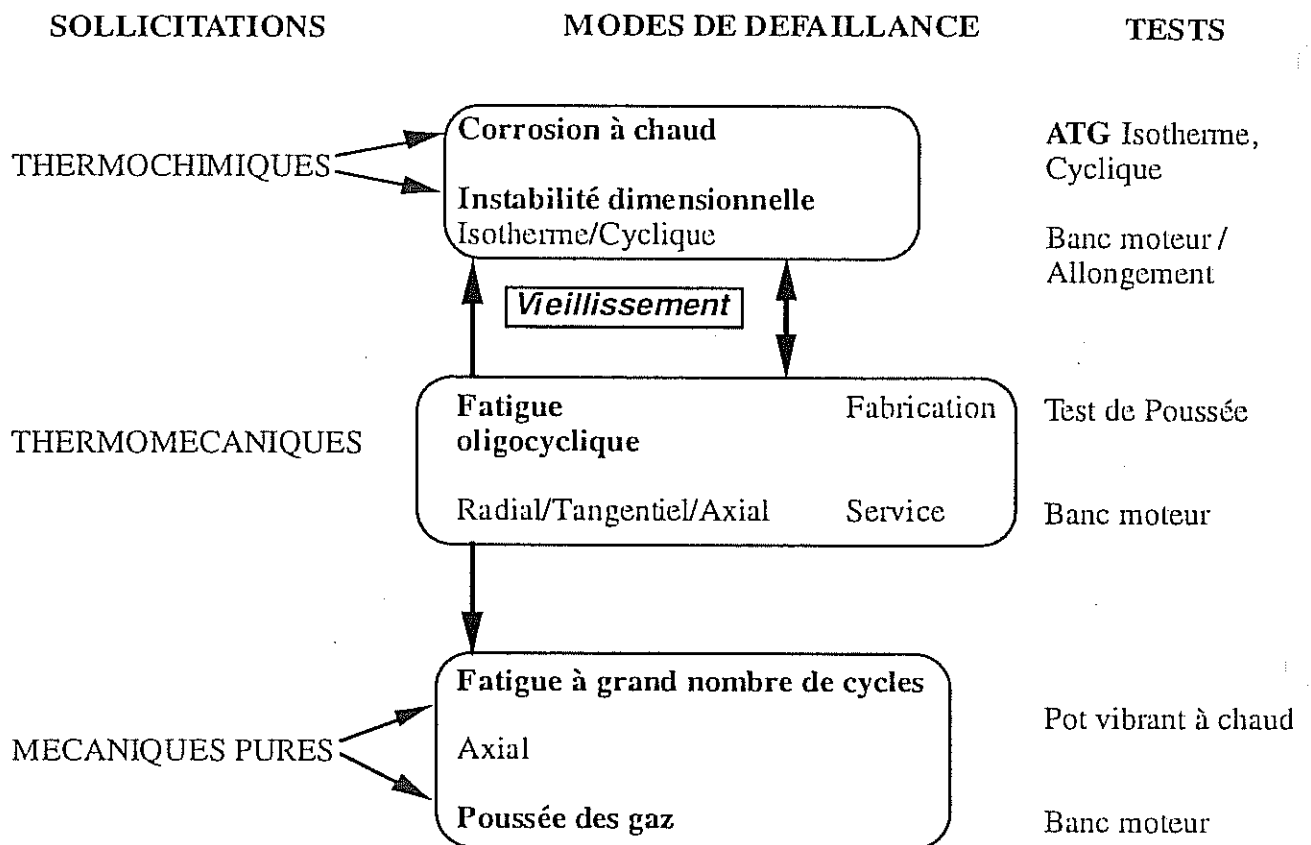


Fig. I.19 Synoptique des modes de défaillance des supports métalliques

Maintenant que les différents aspects techniques du problème de la durabilité du support métallique ont été identifiés de manière plus précise, nous pouvons enfin définir et justifier les orientations de l'étude ainsi que ses limites.

I.3.3 Orientations de l'étude

L'objectif général de ce travail est, à travers une meilleure compréhension et une modélisation des phénomènes mis en jeu, d'améliorer la durabilité du support métallique. Quels domaines faut-il donc aborder, et comment allons nous construire notre étude?

Sur l'ensemble des points évoqués précédemment, il est clair que nous n'aborderons pas le problème du maintien de l'efficacité catalytique (performances des catalyseurs et stabilité du wash-coat), car ils ne relèvent pas des compétences du Centre des Matériaux. Cet aspect est étudié par l'IFP, partenaire scientifique de la société ROSI, avec qui nous avons d'ailleurs mené des actions communes (Cf VI).

Malgré cela on aura pu constater, en passant en revue les divers modes de défaillance du support métallique, que plusieurs autres domaines scientifiques a priori distincts sont concernés : la physico-chimie de l'oxydation, la métallurgie, la mécanique des matériaux ainsi que la mécanique des structures.

Il eut été possible, dans l'optique d'un travail de thèse académique, de n'approfondir que l'un de ces aspects, mais nous avons jugé nécessaire de les aborder *tous* car ils sont finalement *indissociables* si l'on veut appréhender le problème dans son ensemble et, à terme, proposer des solutions concrètes à l'industriel. De plus, l'interaction de ces diverses disciplines, en particulier mécanique et oxydation, va se révéler particulièrement fructueuse. En contrepartie, nous n'avons pu approfondir comme nous le souhaitions certains points pour des raisons évidentes de temps.

Ainsi, à la lumière de l'analyse des modes de défaillance du support métallique, les principaux thèmes de recherche sont :

- L'oxydation à chaud.
- La stabilité dimensionnelle du feuillard.
- La tenue à la fatigue thermomécanique.

Ce dernier point comprend lui même deux aspects : un aspect matériau qui concerne l'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage avec le vieillissement (fragilisation...) et un aspect structure afin d'évaluer les contraintes et déformations du monolithe en service.

Nous avons alors décidé de diviser notre étude en deux volets :

- Un volet **matériau** qui traite à la fois des problèmes de corrosion à chaud, de stabilité dimensionnelle et d'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage avec le vieillissement.

- Un volet **structure** où l'on cherche à calculer les champs de contraintes et les déformations dans le monolithe en service à l'aide de modèles analytiques et numériques. Ces modèles doivent permettre d'optimiser la conception de la structure en vue de résister à la fatigue thermomécanique, en agissant soit sur les caractéristiques géométriques de la structure, soit sur le choix des matériaux les plus appropriés.

PREMIERE PARTIE :

LE MATERIAU

Avant d'analyser le comportement mécanique des feuilards (chapitre III), il est nécessaire d'étudier la microstructure de l'alliage ainsi que son évolution avec le vieillissement : C'est l'objet du chapitre II.

Nous accorderons une importance particulière à l'oxydation, d'une part parce qu'elle est une cause majeure des transformations microstructurales subies par l'alliage à haute température, d'autre part en raison de son importance sur la durée de vie de la pièce .

Une autre conséquence de l'oxydation est la déformation progressive du substrat sous l'effet des contraintes de croissance au sein de la couche d'oxyde. Ce phénomène influe donc sur la stabilité dimensionnelle des cellules du pot catalytique. Nous étudierons ce point dans le chapitre IV, dernier chapitre du volet matériau, car il en synthétise les principaux résultats.

Commençons donc avec l'étude microstructurale de l'alliage brut et vieilli.

CHAPITRE II

ASPECTS MICROSTRUCTURAUX DU VIEILLISSEMENT

II.1 Présentation du matériau brut	33
II.1.1 Généralités sur les alliages FeCrAl	33
<i>II.1.1.1 Stabilisation du domaine ferritique</i>	34
<i>II.1.1.2 Composition et fragilisation</i>	35
<i>II.1.1.3 Composition et oxydation</i>	40
II.1.2 Alliage étudié	45
<i>II.1.2.1 Techniques d'observation</i>	45
<i>II.1.2.2. Etat de réception, composition</i>	46
<i>II.1.2.3 Observations microstructurales</i>	47
II.2 Transformations isothermes	52
II.2.1 Définition d'états de vieillissement	52
II.2.2 Transformations microstructurales	53
<i>II.2.2.1 Croissance du grain ferritique</i>	53
<i>II.2.2.2 Stabilité des précipités</i>	57
II.2.3 Transformations liées à l'oxydation	58
<i>II.2.3.1 Formation d'une couche d'oxyde</i>	58
<i>II.2.3.2 Evolution de la composition</i>	58
II.2.3.3 Variations dimensionnelles	62
II.3 Oxydation sous air	77
II.3.1. Techniques expérimentales	78
II.3.2 Cinétique	81
<i>II.3.2.1 Rôle des facteurs extrinsèques</i>	81
<i>II.3.2.2 Analyse thermogravimétrique</i>	84
II.3.3 Morphologie et nature des oxydes formés	90
<i>II.3.3.1 Observations en surface</i>	90
<i>II.3.3.2 Observations en coupe</i>	92
II.3.4 Synthèse	99
II.4 Conditions réelles	107
II.4.1 Microstructure des zones brasées	107
II.4.2 Expertise de monolithes vieillis	107
ANNEXE II.A	117

CHAPITRE II

ASPECTS MICROSTRUCTURAUX DU VIEILLISSEMENT



Fig. II.0 Ilôt de whiskers d'alumine; feuillard mince oxydé 168h à 850°C sous air synthétique. G=9000 (1cm—0,9 μm).

CHAPITRE II

ASPECTS MICROSTRUCTURAUX DU VIEILLISSEMENT

II.1 PRÉSENTATION DU MATÉRIAU BRUT

II.1.1 Généralités sur les alliages FeCrAl

Les FeCrAl sont des alliages réfractaires aluminos-formeurs. Les teneurs courantes en chrome et en aluminium sont respectivement de 20 et 5% massiques.

Historiquement ces alliages ont été développés au cours des années 60-70 à partir des aciers inoxydables ferritiques pour des applications haute température. Ainsi, alors que ces derniers ne sont pratiquement jamais utilisés au-dessus de 900°C en raison de l'oxydation, les nuances Fe20Cr5Al modernes peuvent être utilisées jusqu'à 1250°C, moyennant l'addition de certains éléments actifs. Ils présentent par ailleurs une forte résistivité électrique peu sensible au vieillissement. En contrepartie, la faiblesse de leurs propriétés mécaniques à chaud les exclut d'un grand nombre d'applications structurales (aéronautique par exemple). Pour pallier cet inconvénient, des nuances renforcées par des dispersions d'oxydes (Oxide Dispersion Strengthened -ODS- alloys) ont été développées mais cela dépasse le cadre de notre étude.

Aujourd'hui, les FeCrAl non renforcés sont principalement utilisés comme :

- Résistances de four (tôles, barres) (Metals Handbook , 3, Electrical resistance alloys pp640-661).

- Supports de catalyseur (feuillards minces).

Ces applications nécessitent d'une part une relative stabilité microstructurale et une bonne aptitude à la mise en forme, d'autre part une excellente tenue à la corrosion à chaud. C'est l'ensemble de ces exigences qui conditionne la composition exacte des nuances proposées par les aciéristes.

La bibliographie reflète cette partition : Ainsi, les aspects microstructuraux et les problèmes de fragilisation ont été abondamment étudiés lors de la mise au point des aciers inoxydables ferritiques. La tenue à l'oxydation fournit la deuxième grande source de documentation avec en particulier l'effet des éléments actifs (Ce, La, Y, Zr etc...). Par contre, en ce qui concerne le comportement mécanique à chaud de ces matériaux, les résultats publiés sont très peu nombreux et ne concernent pratiquement que les ODS (Arzt, Schultz ed. 94).

En nous inspirant de cette partition, nous allons expliciter davantage le rôle de la composition et plus particulièrement des impuretés et des éléments d'addition sur les propriétés essentielles de l'alliage.

II.1.1.1 Stabilisation du domaine ferritique

La forte teneur en chrome (20% en masse), élément alphagène, permet aux Fe20CrAl de rester dans le domaine ferritique quelle que soit la température et ce jusqu'à des teneurs appréciables en interstitiels C et N libres ($C+N < 300$ ppm pour $m\%Cr = 20$) (figure II.1). Nous verrons par ailleurs que cette spécification est automatiquement respectée en raison des problèmes de fragilisation.

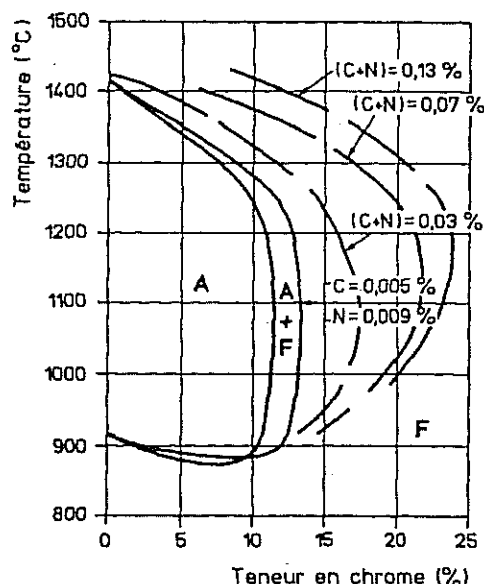


Fig II.1 Influence de la somme C+N sur la boucle γ (D'après Tech.Ing M320 -7)

La stabilité de la phase α est renforcée par des ajouts de silicium (environ 0,5% massiques) et d'aluminium (pouvoir alphagène 3 fois supérieur à celui du chrome), comme en témoigne l'examen du diagramme ternaire Fe-Cr-Al (Annexe II.A) entre 600°C et 1000°C. Par contre, elle permet d'éviter la formation de phase fragile σ , fréquente pour les fortes teneurs en chrome et dont la précipitation est accélérée par Si., ainsi que du domaine de démixion $\alpha-\alpha'$.

L'alliage Fe20Cr5Al consiste donc en une solution solide ferritique (c.c) de Fe, Cr et Al, les autres phases susceptibles d'être observées étant liées à la présence d'additifs ou d'impuretés. La forte teneur atomique (10%) d'aluminium, en substitution dans le réseau, conduit à une faible densité (7,1 à 7,3) et un paramètre de maille légèrement supérieur à celui du fer pur.

II.1.1.2 Composition et fragilisation

Les aciers inoxydables ferritiques ont longtemps vu leur développement entravé par des problèmes de fragilisation et de sensibilisation à la corrosion après une incursion à haute température ($T > 1000^{\circ}\text{C}$), malgré des avantages certains (coût, coefficient de dilatation réduit, résistance à l'oxydation) par rapport aux inoxydables austénitiques et aux super-alliages à base de nickel.

De nouveaux procédés d'élaboration (refusion sous vide, stabilisation par Ti, Nb, Zr) ont permis d'éliminer ce handicap, d'où leur large diffusion actuelle pour des applications haute température comme les lignes d'échappement.

Trois phénomènes de fragilisation peuvent être observés :

— Formation de phase σ . Nous avons vu que dans le cas des FeCrAl, ce problème est généralement évité.

— La "fragilisation à 475°C ".

— La "fragilisation à haute température" (consécutive à un séjour à plus de $950-1000^{\circ}\text{C}$).

La sensibilisation à la corrosion est très liée au troisième phénomène. L'étude des mécanismes de fragilisation a dans tous les cas révélé le rôle majeur de la teneur en interstitiels libres C et N.

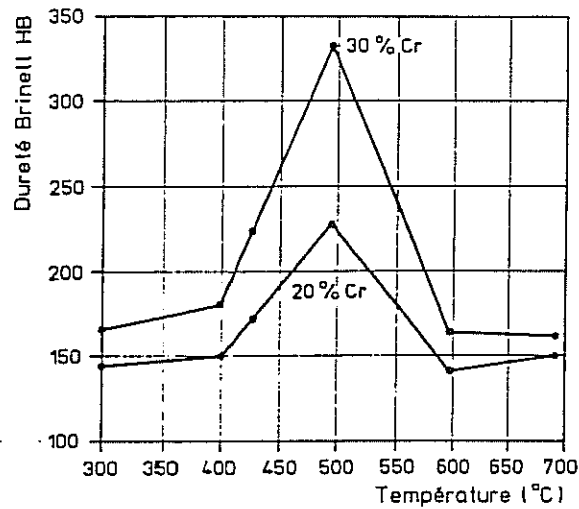
(a) Rôle du carbone et de l'azote

• La "fragilisation à 475°C " se caractérise par une perte de ductilité et un pic de dureté (figure II.2) consécutifs à la formation de fins précipités de phase α' .

L'origine de ce phénomène tient dans la lacune de miscibilité qui existe entre α et α' dans ces domaines de composition et de température. Spear et Polonis (1994) ont montré que cette précipitation était initiée par la précipitation de carbonitrides, initialement répartis uniformément dans tout l'alliage. Par la suite les petits précipités de la matrice se redissolvent alors que ceux présents sur les défauts (fautes d'empilement et dislocations) grossissent, initiant la précipitation de la phase α' pour des températures comprises entre 400 et 550°C .

• La "fragilisation à haute température", étudiée de manière approfondie (Demo, 1971), est toujours liée à la précipitation de fins carbures sur les défauts (dislocations et joints de grain) au cours du refroidissement après un maintien à plus de 950°C . Ce phénomène élève la température de transition ductile-fragile mais aussi les risques de corrosion intergranulaire par déchromisation des joints. Un recuit de normalisation vers $800^{\circ}\text{C}-850^{\circ}\text{C}$ permet de faire croître des carbures et nitrures stables ce qui rétablit partiellement les caractéristiques de l'alliage. Une fois encore, c'est le taux d'interstitiels C+N libres qui est le paramètre critique (figure II.3) et pour des teneurs suffisamment faibles on peut éliminer ce type de problème.

La précipitation de carbures ou de nitrures est aussi à l'origine des phénomènes dits de *vieillissement* qui se traduisent également par un durcissement, une perte de ductilité, et éventuellement la réapparition d'un palier sur la courbe de traction (et donc de vermiculures) après un maintien à température ambiante ou un peu plus élevée (100°C à 250°C).



Les deux alliages ferritiques, à 20 et 30 % de chrome, ont subi des chauffages d'une durée de 500 h aux températures étudiées.

Fig II.2 Influence de traitements de "fragilisation à 475°C" sur la dureté d'alliages ferritiques (D'après T.I M320,1 -2).

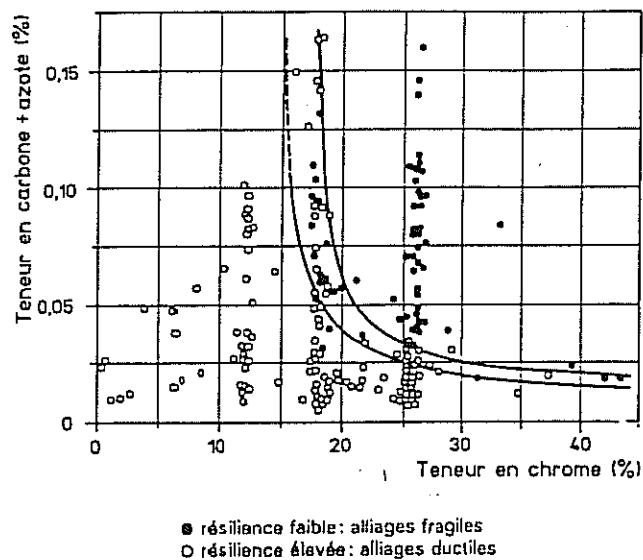


Fig II.3 Influence de la teneur en (carbone+azote) sur la ténacité d'alliages ferritiques fer-chrome en fonction de leur teneur en chrome (D'après T.I M320,1 -4).

On peut constater l'effet de la température et du temps de maintien sur la figure II.4. Une fois de plus, c'est le taux d'interstitiels libres qui pilote le phénomène : L'azote est le plus pénalisant, le carbone donnant lieu à un survieillissement après un maintien trop long.

Il apparaît de toutes façons que le contrôle de la teneur en interstitiels libres est la clé de l'amélioration des propriétés de ces alliages. Deux stratégies complémentaires sont employées :

— Réduire la teneur N+C à des valeurs très basses, ce qui n'est possible que grâce à de nouveaux procédés d'élaboration tels que la refusion sous vide (Vacuum Induction Melting).

— Stabiliser C et N en les combinant à des éléments leur présentant une forte affinité chimique (Ti, Nb, Zr, Al) et en appliquant les traitements thermomécaniques adéquats pour favoriser la précipitation, tels que des recuits de normalisation. Examinons un peu plus en détail le rôle spécifique de ces divers paramètres.

(b) Effet des éléments d'alliage

•**Aluminium** Dans le cas des aciers calmés à l'aluminium et a fortiori des alliages FeCrAl, la présence d'aluminium conduit à la formation de précipités très stables AlN ce qui, si tout l'azote a précipité, élimine les effets néfastes liés à la présence d'azote libre (Cf Ch.III.1). Ainsi, si on limite la teneur C+N à 100 ppm, on abaisse suffisamment la température de transition ductile-fragile pour permettre un laminage conventionnel (Kawasaki & Ishii 1991). Néanmoins, la taille parfois importante des précipités AlN ($> 50 \mu\text{m}$), leur stabilité et leur dureté peuvent poser des problèmes lors du laminage (déchirement de la tôle). Un ajout de **titane** permet alors de réduire leur taille les rendant ainsi inoffensifs. Cette teneur doit toutefois être limitée à quelques ppm en raison des effets néfastes de Ti sur les cinétiques d'oxydation (Kawasaki, Ishii 1991).

On peut enfin noter que ces précipités peuvent jouer un rôle pendant le recuit en inhibant la croissance de grain.

•**Eléments carburigènes : Ti, Nb, Zr, Hf** Ces éléments sont utilisés pour stabiliser les carbures, surtout dans le cas des aciers inoxydables ferritiques (nuances stabilisées Ti-Nb). Comme les deux premiers éléments sont néfastes pour la tenue à l'oxydation à haute température (voir paragraphe précédent), ils ne sont présents (Ti) qu'en quantité très faible dans les FeCrAl. Par contre certaines nuances sont riches en Zr (2000 ppm) car ce dernier a un effet favorable sur la résistance à l'oxydation (Pandey 1985) (Cf 1.1.3).

•**Eléments en substitution : Cu, Mn, Si** Ces éléments ont un effet favorable (Tech. Ing. M235-13) en modifiant l'activité chimique du carbone, diminuant ainsi sa solubilité. En contrepartie Si peut accélérer la précipitation de phase σ .

(c) Effet des traitements thermomécaniques

Le carbone, quasiment insoluble dans la ferrite à température ambiante, va précipiter de manière variable suivant la vitesse de refroidissement et la température de maintien. Aux températures de recuit généralement adoptées (800°C), la variété stable est $M_{23}C_6$ (voir tableau II.1).

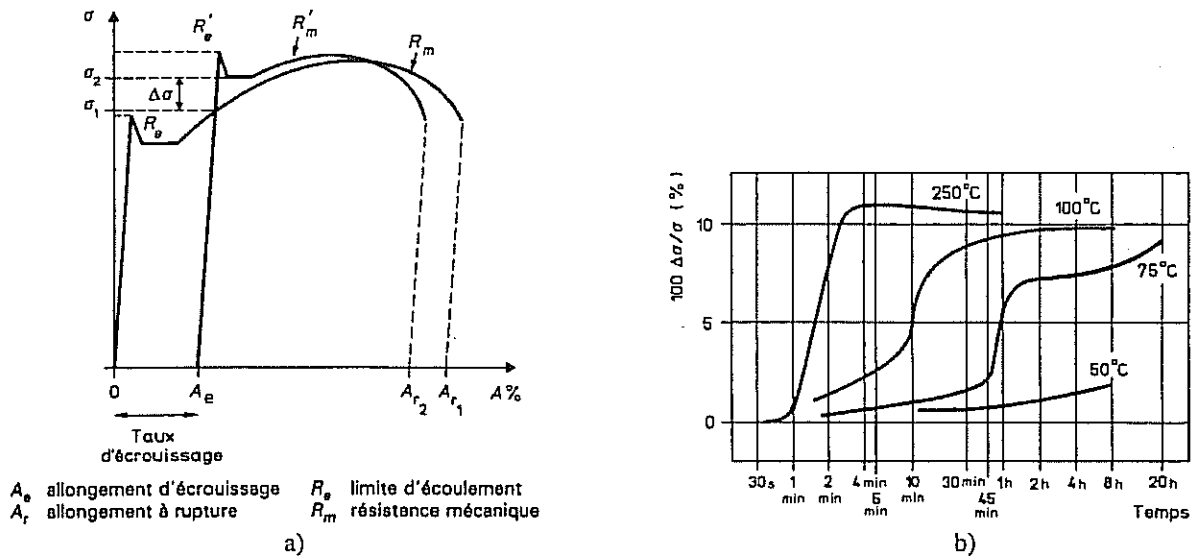


Fig II.4 Influence du temps et de la température sur le vieillissement d'un acier doux
 a) Paramètres caractérisant le vieillissement (D'après Tech. Ing. M235-3).
 b) Evolution de $\Delta\sigma/\sigma$ en fonction du temps et de la température (D'après Tech. Ing. M235-5).

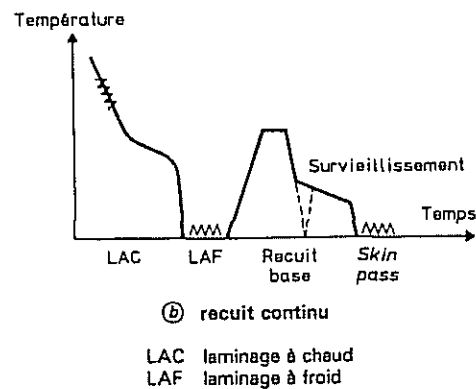
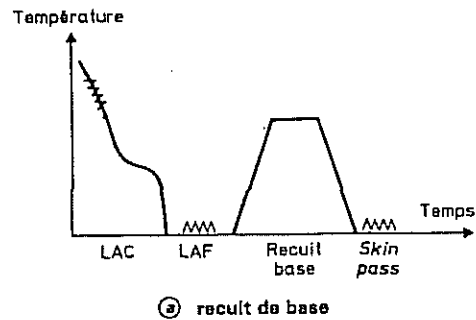


Fig II.5 Traitement thermomécanique type
 pour un alliage LAF et recuit (D'après Tech. Ing. M235 -12)

Température (°C)	Nature du carbure
< 200	M_2C
200 à 450	M_3C
450 à 625	M_7C_3
> 625	$M_{23}C_6$

Tab. II.1 : Nature des carbures précipités dans les nuances ferritiques en fonction de la température de formation (en l'absence de Ti, Zr etc...)

On peut voir sur la figure II.5 un traitement thermomécanique type pour un alliage laminé à froid et recuit. Le recuit permet non seulement de recristalliser l'alliage (la taille de grain finale étant liée à la précipitation des AlN et TiN) mais aussi de permettre la croissance des carbures $M_{23}C_6$ ce qui permet d'éviter les problèmes de vieillissement cités précédemment, en particulier une fragilisation et un durcissement néfastes à la fois pour le bobinage des feuillards et pour leur mise en forme lors de la fabrication de l'ondulé.

Il faut néanmoins noter qu'en raison des températures atteintes au cours du cycle de fabrication et en service, l'alliage va évoluer de manière significative, ce que nous examinerons plus loin.

En raison des exigences sur le comportement à l'oxydation et les propriétés mécaniques à basse température pour la fabrication des pots, il est impératif de diminuer les concentrations de carbone et d'azote libres. Deux stratégies sont adoptées : limiter le taux C+N à des valeurs très basses (typiquement 100 ppm) ou stabiliser par des additifs tels que Ti et Zr pour le carbone et Al pour l'azote. Parfois, les deux techniques sont combinées. Le recuit final permet par ailleurs de stabiliser la microstructure de l'alliage en permettant une précipitation quasi-complète des AlN et des carbures de type $M_{23}C_6$.

II.1.1.3 Composition et oxydation

La littérature à ce sujet est abondante mais aussi contradictoire, comme en témoignent les articles de synthèse tels que ceux de Stringer (70) et Prescott et Graham (91). Plus particulièrement, les mécanismes d'oxydation et de tenue de la couche d'oxyde sont toujours mal connus, et ce pour plusieurs raisons :

Nombre élevé de paramètres microstructuraux

Chaque nuance d'alliage FeCrAl comporte une dizaine d'éléments dont les teneurs présentent pour certains une dispersion appréciable d'un lot de fabrication à un autre (Al, C+N). Par ailleurs les traitements thermomécaniques appliqués à l'alliage au cours de sa mise en forme modifient l'activité de certains constituants. Enfin, selon l'épaisseur de feuillard considérée, comportement à l'oxydation et interactions mécaniques métal-oxyde seront fort différents.

Influence des conditions d'oxydation

La composition de l'environnement (oxydation sous air, sous oxygène, en présence de gaz d'échappement (Sigler 84, 91), hygrométrie (Boualam *et al*, 93), la pression (vide) et l'état de surface de la tôle ont une importance souvent extrême dans le processus d'oxydation. De plus, les conditions d'écoulement gazeux (donc la géométrie du système four-éprouvette) modifient les transferts de masse et donc aussi les cinétiques d'oxydation. Enfin il faut distinguer l'oxydation isotherme de l'oxydation cyclique.

Difficultés de l'observation

Une étude fine des couches d'oxyde nécessite une observation en transmission de préférence sur une coupe transverse. La réalisation de lames minces en coupe transverse est problématique pour des feuillards aussi minces (45µm). Par ailleurs, ce type d'observation ne pouvant être effectué *in situ* à chaud, l'interprétation des structures de déformation après refroidissement est très sujette à caution.

Difficulté des mesures physiques

La minceur des couches d'oxyde (de l'ordre du micromètre) est un handicap majeur pour les mesures de contraintes à froid mais surtout à chaud (voir dernière partie du chapitre II), surtout si ces dernières ne sont pas uniformes (gradients de contraintes). Par conséquent, tous les résultats de mesures de contraintes à chaud dans ces couches fines par rayons-X sont à considérer avec une extrême circonspection...

Cette profusion de paramètres matériau et expérimentaux est à n'en pas douter une cause majeure des dissensions qui existent au sein de la communauté scientifique. Néanmoins, certains résultats font l'unanimité, même si l'optimisation de la composition de ces alliages relève encore essentiellement de l'empirisme. On cherche en pratique le meilleur compromis entre performances en *oxydation*

isotherme —le facteur déterminant étant la cinétique d'oxydation—, et *l'oxydation cyclique* —le facteur déterminant étant la résistance à l'écaillage.

L'oxyde le plus protecteur pour l'oxydation isotherme est l'alumine- α (figure II.6), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui est unanimement préféré en raison des *faibles vitesses de diffusion* des ions oxygène et aluminium dans leur oxyde et de sa grande *stabilité thermodynamique*. De plus, cet oxyde ne risque pas de se volatiliser à chaud comme Cr_2O_3 .

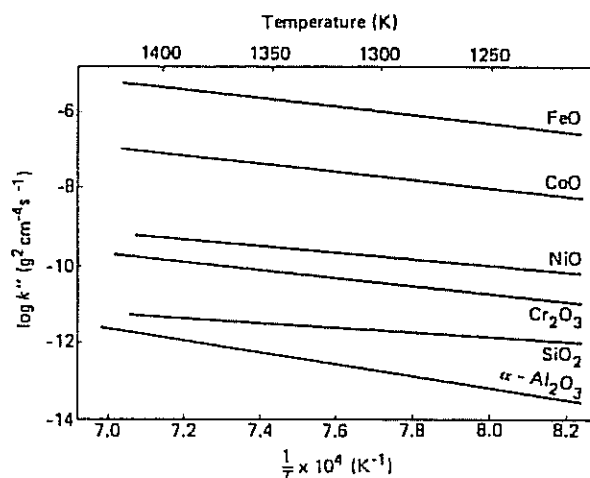


Fig II.6 Constantes paraboliques d'oxydation pour divers couples métal-oxyde (D'après High temperature corrosion)

Le *processus de croissance* est mixte (Jedlinski 91, Boualam *et al.* 93, Huntz 93), bien que majoritairement anionique (alumine- α majoritaire) à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$) et fortement cationique à plus basse température, les types d'alumines formées étant plus variés. Le processus de croissance est en fait complexe et dépend fortement des additifs (éléments actifs) et de l'environnement (impuretés, pH_2O ...)

Le problème de l'accrochage de la couche d'alumine est plus complexe, car il faut distinguer le problème de l'adhérence intrinsèque de la couche d'oxyde et son éventuelle sensibilité à la contamination (soufre S en particulier), du problème des contraintes dites de croissance qui favoriseraient l'écaillage de la couche. Nous allons examiner plus en détail l'effet des différents éléments d'alliage

(a) Eléments de base

Les teneurs exactes en chrome et en aluminium résultent d'une optimisation vis à vis de la résistance à l'oxydation isotherme : On pourra se reporter aux travaux de Tomasciewicz et Wallwork (1983) dont on peut résumer les grandes lignes dans un diagramme ternaire Fe-Cr-Al (figure II.7) indiquant la nature de la couche d'oxyde formée à 800°C sous 1 atm. d'oxygène. Les compositions habituelles des alliages Fe20Cr5Al les placent dans la zone IV, celle où l'alumine prédomine. Par

ailleurs, la teneur en Al est limitée à 5% massiques environ, car des teneurs supérieures favorisent la formation d'intermétalliques fragiles nuisibles au laminage (FeAl).

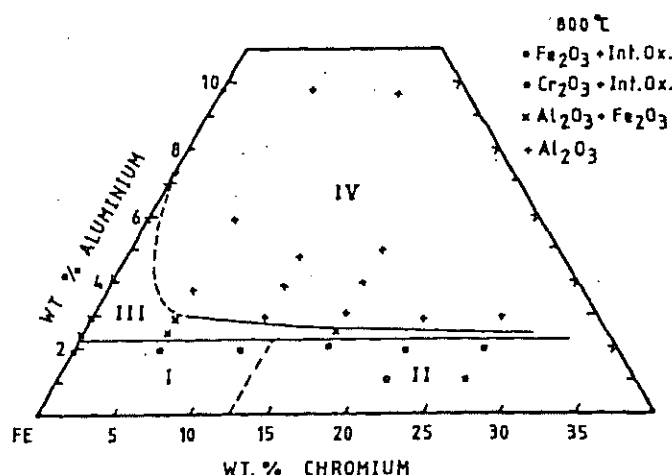


Fig II.7 Diagrammes ternaires Fe CrAl : nature des oxydes formés à 800°C sous oxygène (D'après Tomasciewicz et Wallwork 83).

(b) Elements actifs

Ce sont Zr, Ca, Y, Hf et les terres rares : Ce et La, ces derniers étant habituellement sous forme de "mischmetal" (50%Ce, 25%La). L'ajout d'éléments actifs joue sur les **cinétiques de croissance** et surtout sur la **tenue à l'oxydation cyclique**.

(i) Cinétiques

L'effet sur les cinétiques est généralement favorable pour les faibles teneurs, néfaste pour les fortes teneurs. Au cours de la période transitoire, il a été observé que les terres rares favorisaient la nucléation d'oxyde protecteur (Stringer *et al* 72). D'une autre manière, Jedlinski (93) suggère que Y accélère la transformation des alumines de transition instables en alumine- α . Par ailleurs, Zr favoriserait également la formation d'alumine- α .

Quand l'oxyde est formé, des particules intergranulaires de seconde phase riches en éléments actifs favoriseraient la diffusion de O^{2-} donc une croissance anionique. Néanmoins, pour de trop fortes teneurs (>1000 ppm) les additions d'yttrium deviennent expérimentalement néfastes car elles accélèrent les cinétiques d'oxydation isothermes (Brill 87).

(ii) Oxydation cyclique

Les hypothèses avancées pour expliquer l'amélioration de la tenue à l'oxydation cyclique sont nombreuses mais peuvent être classées de manière logique. En effet, l'écaillage est causé par la

différence de coefficient de dilatation entre l'oxyde et le métal lors du refroidissement à partir de la température d'oxydation. L'oxyde peut supporter de très fortes contraintes en compression mais si l'interface est faible, il y alors décollement. Les principaux paramètres pouvant influencer sur ce type d'endommagement sont donc :

- **L'adhésion** de la couche d'oxyde, chimique ou mécanique.

- **Les défauts interfaciaux** (porosités, décollements) qui à partir d'une taille critique (typiquement le micron) peuvent provoquent l'écaillage au refroidissement (H.E. Evans 94, 95). Ces défauts peuvent être causés par une mauvaise **élimination des lacunes** à l'interface.

- **Les contraintes de croissance** qui peuvent également engendrer ou agrandir des défauts interfaciaux. Une éventuelle **plasticité de la couche d'oxyde** peut par contre permettre d'accomoder ces contraintes.

Les éléments actifs agissent spécifiquement ou simultanément sur ces paramètres. Rappelons leurs effets.

- **Amélioration de l'adhésion**

- **Piégeage des impuretés (S)**. Tous les auteurs s'accordent sur l'influence très néfaste du soufre sur l'adhérence de la couche d'oxyde. D'après des études récentes nécessitant des moyens d'analyse spécifiques (LEED, Spectroscopie Auger) permettant d'identifier des éléments légers en très faibles quantités (Grabke 1990), les additions d'yttrium préviennent les ségrégations de soufre libre à la surface du substrat en le piégeant dans des composés stables, surtout lors des premiers stades de l'oxydation. Sigler (1993) a par ailleurs montré que l'adhésion chimique intrinsèque entre FeCrAl non dopé et oxyde était bonne et qu'une très faible teneur en soufre suffisait à détériorer. Ashary, Smialek *et al* (1994) en arrivent aux mêmes conclusions mais dissocient l'effet de piégeage du soufre de l'effet sur les contraintes de croissance, suggérant ainsi la synergie des deux mécanismes. Néanmoins, ce point est toujours controversé puisque certains auteurs ne sont pas arrivés à reproduire les résultats de Sigler. Par ailleurs, Brill (1987) et Sigler (93) citent un effet considérable du Calcium sur le piégeage du soufre, même pour de très faibles teneurs.

- **Formation d'une couche de coefficient de dilatation intermédiaire (graded seal)** entre celui de l'oxyde et du métal, réduisant les contraintes d'incompatibilité thermique au refroidissement. Nous n'avons pas observé de telles couches sur notre matériau.

- **Ancrage mécanique** par formation de protrusions d'oxyde ("oxide pegs"). Des morphologies nodulaires ont été observées pour l'**Yttrium** en fortes teneurs (0,8%) (Golightly *et al*, 81) et le **Zirconium** Pandey (1985). Des "protrusions" allongées sont également observables (l'effet serait d'autant meilleur que la dispersion d'oxyde est fine), ce qui est le cas pour le **Hafnium** par exemple.

Dans tous ces cas de figure, on s'attend à ce que l'élément actif ségrège à l'interface.

- **Réduction de la densité de défauts interfaciaux**

Les défauts interfaciaux les plus courants à ces températures sont les lacunes. Ces lacunes peuvent être engendrées par la diffusion des cations. On peut citer le modèle de Pieraggi et Rapp

(93) qui s'appuie sur une description microscopique de l'interface oxyde-métal en termes de dislocations de désorientation et de misfit. L'élément actif ancrerait les dislocations de misfit, empêchant leur montée et donc l'injection de cations interstitiels qui favorise une croissance cationique. L'oxydation ne peut se poursuivre que par création de lacunes anioniques par montée des dislocations d'accommodation. Il en résulte une cinétique plus lente et un changement de mode de croissance observée sur le système Fe25Cr dopé par implantation ionique de Ce. D'autres auteurs (Stringer 72) suggèrent que les terres rares puissent être des puits de lacunes. Là aussi, l'élément actif est supposé ségréger à l'interface.

•Réduction des déformations de croissance

Examinons le cas de Y, de loin le plus étudié. Une forte addition de Y conduit généralement à la formation d'yttrides dans la couche d'oxyde, principalement aux joints de grain ce qui pourrait modifier le processus de formation de la couche d'alumine (Golightly, Wood 1974). En effet, d'après ces auteurs, le processus de croissance de l'alumine sur les alliages non dopés résulte d'une diffusion simultanée de O^{2-} et Al^{3+} , surtout par les court-circuits de diffusion (joints de grain par exemple) avec comme conséquence une croissance latérale de l'oxyde génératrice de contraintes. La présence d'yttrides aux joints de grain inhiberait la diffusion des cations Al^{3+} , promouvant ainsi une croissance anionique et éliminant la croissance latérale.

Huntz et Philibert (1991), après une analyse fine des processus de transport dans des aluminés dopées avec Y et non dopées soulignent simplement le rôle inhibiteur de Y_2O_3 sur la diffusion suivant des chemins de court-circuit (qui ne seraient ni les joints de grain, ni les sous grains). Si l'on réduisait l'effet du dopage par l'yttrium sur la seule diffusion aux joints de grain, leurs conclusions seraient donc à l'opposé de celles de Golightly *et al* puisqu'elles suggèrent une forte réduction de la diffusion de O^{2-} suivant les joints de grain par rapport à Al^{3+} . Ces résultats soulignent l'imparfaite connaissance des mécanismes diffusionnels dans ce type de couches, même si aujourd'hui on a tendance à s'accorder sur le caractère mixte de la croissance.

•Augmentation de la plasticité de l'oxyde

Des particules de seconde phase riches en élément d'addition (Y) inhiberaient la croissance de grain de l'oxyde, ce qui augmenterait son aptitude à se déformer par glissement intergranulaire ou fluage diffusion et ainsi accommoder la croissance de l'oxyde. Cet argument est peu convaincant dans le cas de grains colonnaires, c'est pourquoi d'autres auteurs suggèrent une accélération du fluage diffusion par modification de la concentration en défauts.

On peut constater que dans les deux derniers cas l'élément actif est dans la couche d'oxyde, en position plutôt intergranulaire.

Des teneurs optimales pour la tenue à l'oxydation isotherme et cyclique sont autour de 500 ppm pour Y, 200 ppm pour le mischmetal et 2000 ppm pour Zr.

Si l'on rencontre tous ces éléments actifs Zr (Ca), Ce+La et Y dans les formulations commerciales, leurs performances, proportionnelles à leurs coûts respectifs, définissent les domaines d'application.

Le plus utilisé (mais le plus cher) est Y, suivi de Ce-La puis enfin des nuances au Zirconium. Les alliages comportant du lanthane pur sont rares car plus chers. Une raison avancée pour cette hiérarchie tient (Brill 87) dans les diagrammes d'équilibre Fe-Y, Fe-Ce et Fe-Zr qui présentent des eutectiques à température de fusion de plus en plus basse. Ainsi les alliages dopés avec Y résistent à 100 heures d'oxydation isotherme jusqu'à 1250°C, ceux dopés au mischmétal jusqu'à 1150°C et ceux dopés au Zr jusqu'à 900°C seulement.

Les teneurs en chrome Cr (20%) et en aluminium Al (5%) assurent la formation d'une couche d'alumine à haute température, ce qui garantit de faibles cinétiques d'oxydation, à condition que la couche ne s'écaille. Les éléments d'addition pour favoriser la tenue à l'oxydation cyclique et donc à l'écaillage sont Zr, Ca et les terres rares, plus particulièrement l'yttrium et le mischmetal, mélange composé à 50% de cérium. Leurs teneurs optimales ont été déterminées empiriquement. Les mécanismes exacts par lesquels ces additifs améliorent l'accrochage de la couche d'alumine sont toutefois encore mal connus et parfois controversés.

II.1.2 Alliage étudié

II.1.2.1 Techniques d'observation

(a) Métallographie optique.

La principale difficulté réside dans l'enrobage des échantillons pour une observation en coupe transverse. Une méthode de préparation efficace mais de mise en oeuvre délicate est le nickelage électrochimique, qui épaissit l'échantillon facilitant ainsi le polissage. Cette technique permet l'utilisation de résines polymérisant sous pression et à chaud, qui présentent l'avantage d'être dures et pour certaines conductrices, ce qui facilite l'observation au MEB. Un dépôt d'Or-Palladium est nécessaire avant nickelage pour les échantillons oxydés, recouverts d'une couche d'oxyde isolante. L'intégrité de la couche d'oxyde est alors préservée.

Toutefois, comme cette méthode est excessivement lourde, nous avons tenté un simple enrobage dans une résine époxy (Caldofix) polymérisant à chaud, cette dernière étant suffisamment dure pour permettre un polissage convenable des échantillons même si l'adhérence entre feuillard et résine n'est pas parfaite. Un dégazage sous vide de la résine avant polymérisation est conseillé. En contrepartie, pour l'observation au MEB ou l'analyse à la microsonde de Castaing, une métallisation préalable (de fait un dépôt de carbone épais de 200 Å) est nécessaire.

Pour révéler la microstructure, les échantillons enrobés et polis ont été attaqués à l'eau régale glycinée (Glycérol 1 volume, HNO₃ 1 vol., HCl 3 vol., durée de l'attaque : 15 à 20 s). Les tailles de grains sont mesurées par la méthode de l'intercept linéique moyen, c'est à dire le nombre de joints de grain interceptant une sécante sur une coupe micrographique moyenné sur 3 ou 4 sécantes. La taille de grain réelle est obtenue en multipliant cette valeur par un facteur stéréologique valant 1,65 (Ashby, Frost 82).

(b) Microanalyse par la microsonde de Castaing

La microsonde de Castaing permet d'effectuer des analyses quantitatives ponctuelles par WDS (spectrométrie par sélection de longueur d'onde) (volume dosé $\approx 1\mu\text{m}^3$), des profils, et des analyses semi-quantitatives sous forme de cartographies. Comme souligné précédemment, l'échantillon doit être rendu conducteur grâce à un dépôt de carbone qui ne peut ainsi être dosé. Le dosage des éléments de masse atomique inférieure à celle du bore est par ailleurs impossible. Pour observer et identifier des phases de dimensions submicroniques, nous avons fait appel à la microscopie électronique en transmission.

(c) Observation au MET

Le microscope utilisé est un Philips EM430 doté de systèmes d'analyse. Les lames minces ont un diamètre d'environ 3 mm et sont obtenues par découpe à l'emporte-pièce. En raison de la très faible épaisseur initiale de l'échantillon ($45\mu\text{m}$), l'écrouissage induit par ce procédé de découpe se localise sur les bords des échantillons. Néanmoins, pour certaines observations, nous avons préféré une découpe par électroérosion.

La préparation des lames a été effectuée par amincissement électrolytique. Le bain d'électrolyse a la composition suivante : 45% Acide acétique, 45% Butoxyethanol, 10% Acide perchlorique. La température du bain est d'environ -10°C , la tension aux bornes des électrodes de 30V.

On peut enfin noter que l'observation est rendue délicate à cause du caractère magnétique de la matrice ferritique, qui dévie le faisceau électronique.

II.1.2.2 Etat de réception, composition

Parmi les nombreux matériaux proposés par les aciéristes pour ce type d'application et utilisés par la société ROSI, nous avons choisi l'alliage VDM IRE pour sa bonne tenue à l'oxydation. Dans un souci de cohérence nous nous sommes astreints par la suite à l'étude de cette seule nuance bien qu'il en existe aujourd'hui d'autres présentant d'excellentes performances.

Etat de réception : Le matériau est livré sous forme de feuillard laminé à froid et recuit en bobines d'environ 80 kg. L'épaisseur est d'environ $45\mu\text{m}$ ($\pm 0,5\mu\text{m}$) et la largeur peut atteindre 180 mm. La rugosité du feuillard est faible (inférieure à $1\mu\text{m}$), même si l'on devine des stries dans la direction de laminage. L'état de surface à réception est théoriquement propre (sans traces de lubrifiants de laminage).

Composition : Le tableau II.2 présente la composition d'un lot de feuillard (données VDM) .

Fe	Cr	Al	C	N	Si	Mn	Cu	RE**
73,25	20,55	5,19	0,005	ND*	0,43	0,25	0,06	0,020

* ND : Non Déterminé

** RE désigne les terres rares (Rare Earths), en fait le "mischmetal".

Tab. II.2 Composition en masse (%) de l'alliage VDM IRE

Si l'on se réfère à l'étude bibliographique, on peut constater que la stratégie VDM pour éviter les problèmes de fragilisation sur la nuance IRE a été de limiter le taux de carbone C (et probablement celui de N) et d'ajouter du cuivre et du manganèse dont nous avons souligné l'effet favorable. La tenue à l'oxydation est assurée par les 200 ppm de mischmetal.

A titre de comparaison, examinons la composition de deux autres nuances VDM, l'alliage ILC et l'alliage IY, ainsi que des nuances Thyssen, Sandvik, Kawasaki, Imphy (Gilphal 135) et Ugine (Tableau II.3)

Alliages	Cr	Al	C	Si	Ti	Zr	Ca	S	P	Mn	Y	Re
VDM IRE	20,55	5,19	0,005	0,43						0,25		0,020
VDM ILC	20	5	?			0,15	0,002					
VDM IY	20	5	0,005			0,06					0,05	
Thyssen	n.e.	5,1	0,022	0	traces	0,002	0,003	traces	0,012	0,0035		0,012
Sandvik	n.e.	5,4	0,016	0	0,003	0,12	0,0008	traces	0,013	0,014		0,043
Kawasaki	20	5	0,008	0,2	0,05					0,1		0,08*
Ugine	19,87	4,93	0,022	0,44	0,01			0,001	0,014	0,22		0,03
Imphy	22,59	4,36	0,056	0,85	0,003	0,136	0,009	0,06	0,0023	0,38		

* La seul, autrement La+Ce

Tab. II.3 Compositions de différents alliages commerciaux (% en masse)(Données fabricants).

On peut constater que la plupart des fabricants utilisent des nuances dopées au Mischmetal (ou au lanthane seul), qui représentent un bon compromis qualité-prix. Les teneurs en interstitiels C+N sont faibles (< 560 ppm). Toutefois pour des valeurs supérieures à 100 ppm (en italique), des éléments stabilisants tels que Ti et Zr sont utilisés. Par ailleurs, Zr est aussi utilisé pour son action de protection contre l'oxydation, parfois en cumul avec des terres rares (Thyssen). Le VDM IRE est donc résolument une version bas carbone.

II.1.2.3 Observations microstructurales

On peut observer sur la figure II.8 une coupe dans le sens long de l'alliage VDM après attaque à l'eau régale glycinée. Cette micrographie révèle les principaux éléments microstructuraux.

(a) La matrice

Les grains, de forme approximativement hexagonale, sont de dimensions plutôt homogène, les plus gros dépassant 25 µm. Dans le sens de laminage la taille moyenne des grains est d'environ 17 µm, pour 15 µm dans le sens de l'épaisseur. Il n'y a pas de différence significative entre sens long et sens travers.

Une figure de pôles suivant la direction [110] du fer (figure II.9) montre une texturation assez marquée, consécutive au laminage et à la recristallisation.

(b) Les précipités

On observe des précipités globulaires ou polyhédriques de petite taille, intergranulaires ou intragranulaires, isolés ou sous forme d'alignements dans la direction de laminage. Une cartographie à la microsonde de Castaing (figure II.10) révèle un enrichissement en chrome et en fer de ces particules. Toutefois ces précipités sont trop petits pour être analysés quantitativement par cette technique.

Un examen au MET (figure II.11) confirme cette analyse en révélant des précipités de forme anguleuse, de taille 0,1 à 2 μm , composés principalement de fer et de chrome. Une analyse par diffraction X révèle des carbures cubiques de type M_{23}C_6 , M étant un mélange de Fe et Cr. Nous avons observé par ailleurs quelques précipités de petite taille ($\approx 0,3 \mu\text{m}$), riches en Si ou en Ti.

En microscopie optique on observe fréquemment certains précipités de taille plus importante, jusqu'à 20 μm : Ce sont les nitrures d'aluminium AlN . Leur nature a été confirmée par analyse à la microsonde de Castaing (figure II.12).

Nous n'avons pu observer initialement les terres rares qui pourraient se trouver concentrées sous forme de phosphures ou de nitrures. Toutefois, une observation au MET (Cf Ch.II.3) a révélé une présence diffuse du cérium et du lanthane dans l'alliage (à une échelle micronique).

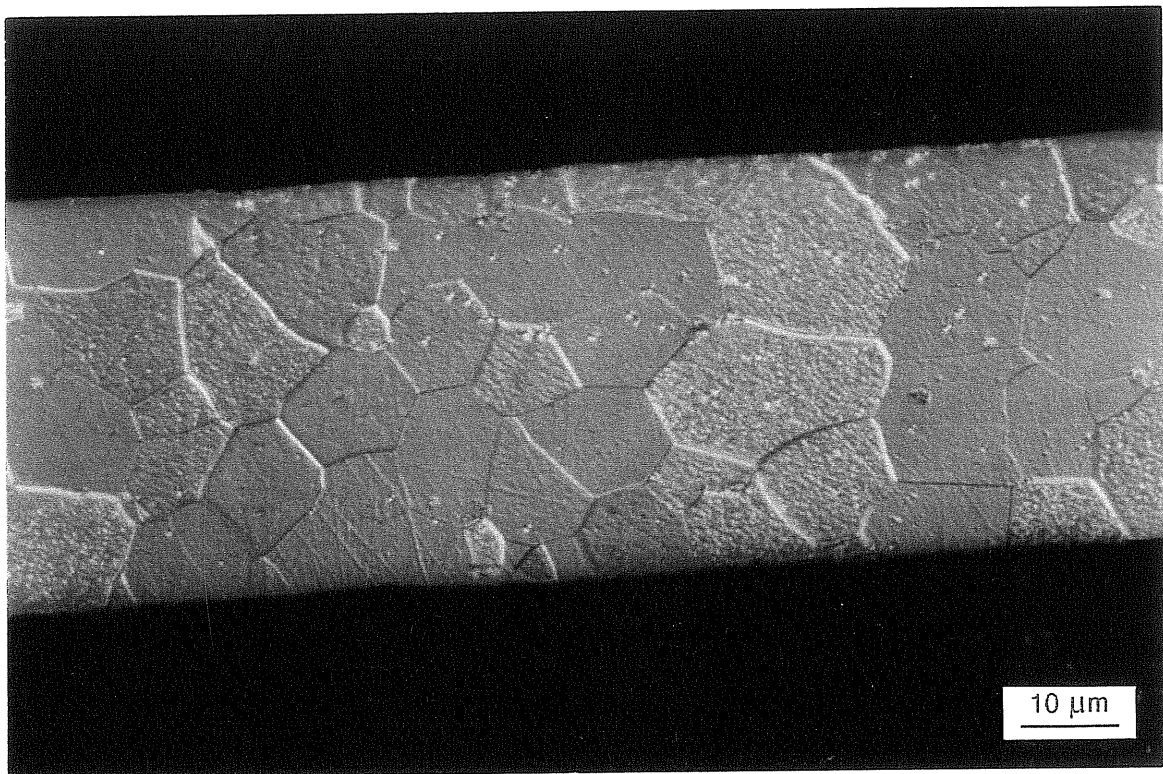


Fig. II.8 Coupe transverse sens long alliage brut. Microscopie optique / attaque à l'eau régale glycinée.

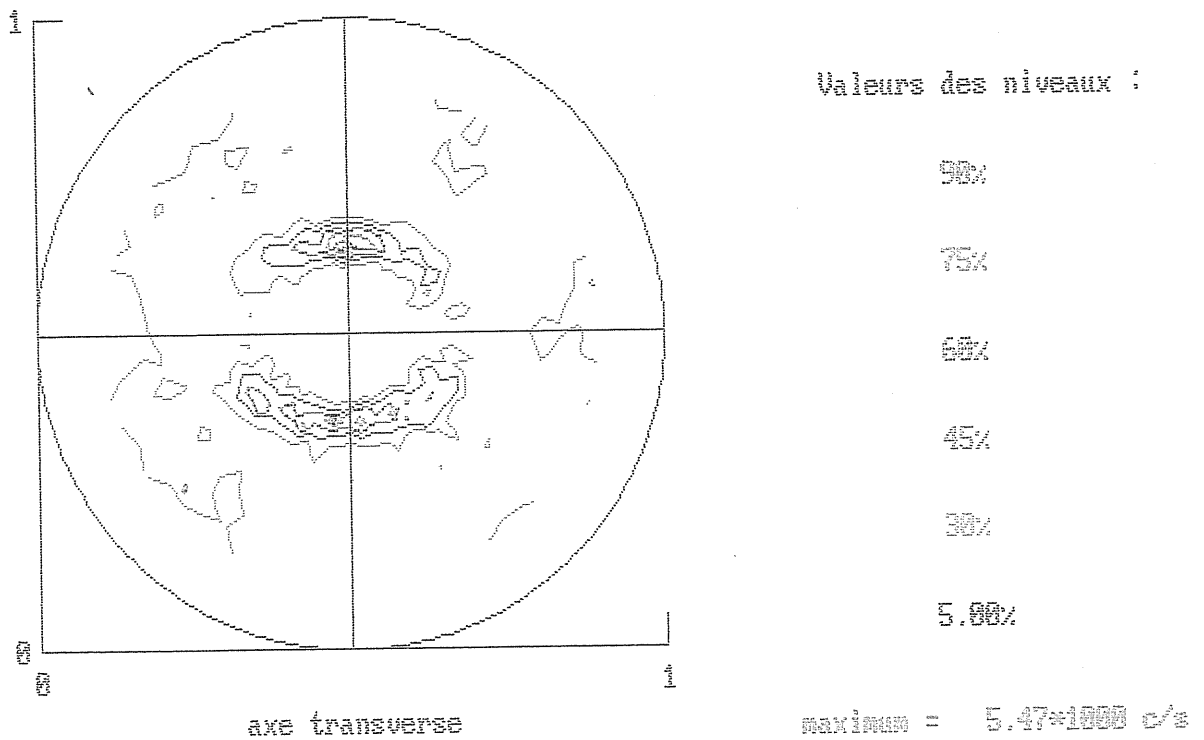


Fig. II.9 Figure de pôles du feuillard laminé recuit suivant la direction [110] du Fer. L'axe vertical correspond à la direction de laminage DL.

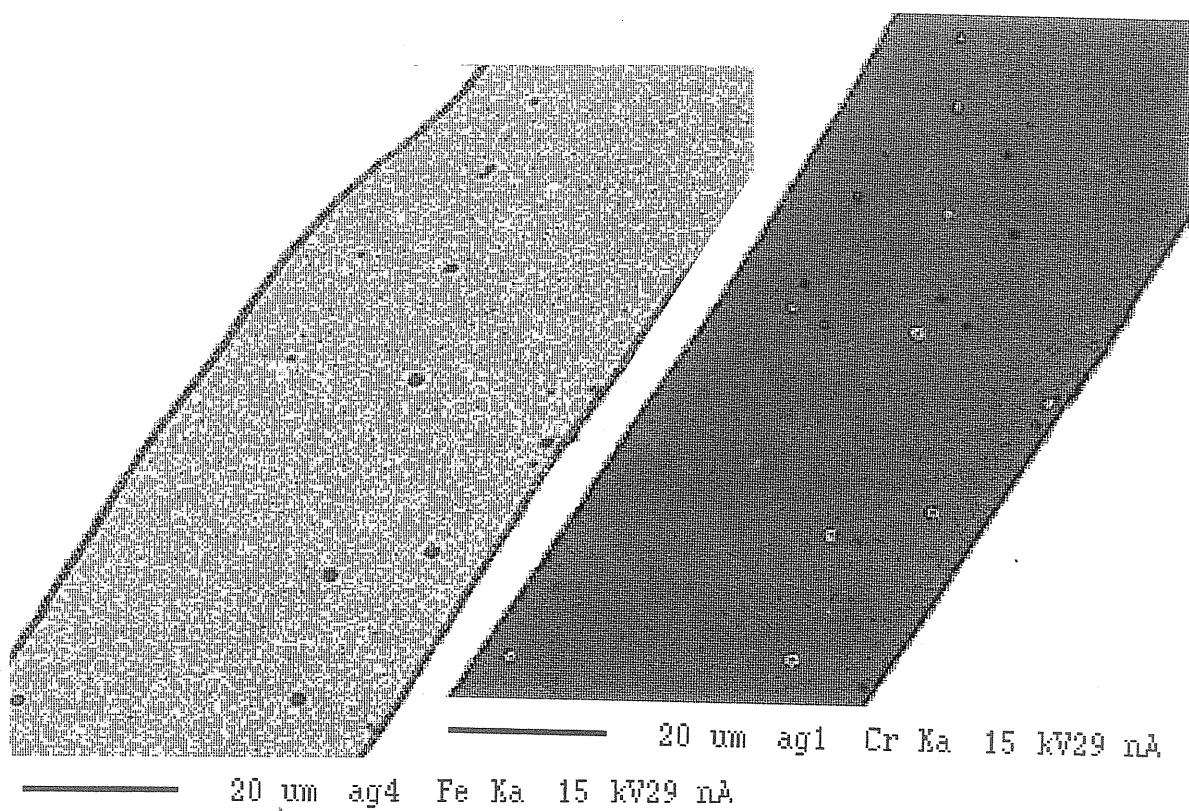


Fig. II.10 Cartographie du fer et du chrome sur un feuillard mince brut en coupe transverse effectuée à la microsonde de Castaing. On peut constater la présence de précipités riches en chrome. Ce sont des carbures.



Fig. II.11 Carbures ($M_{23}C_6$) intergranulaires observés en microscopie électronique en transmission ($G=13600$).

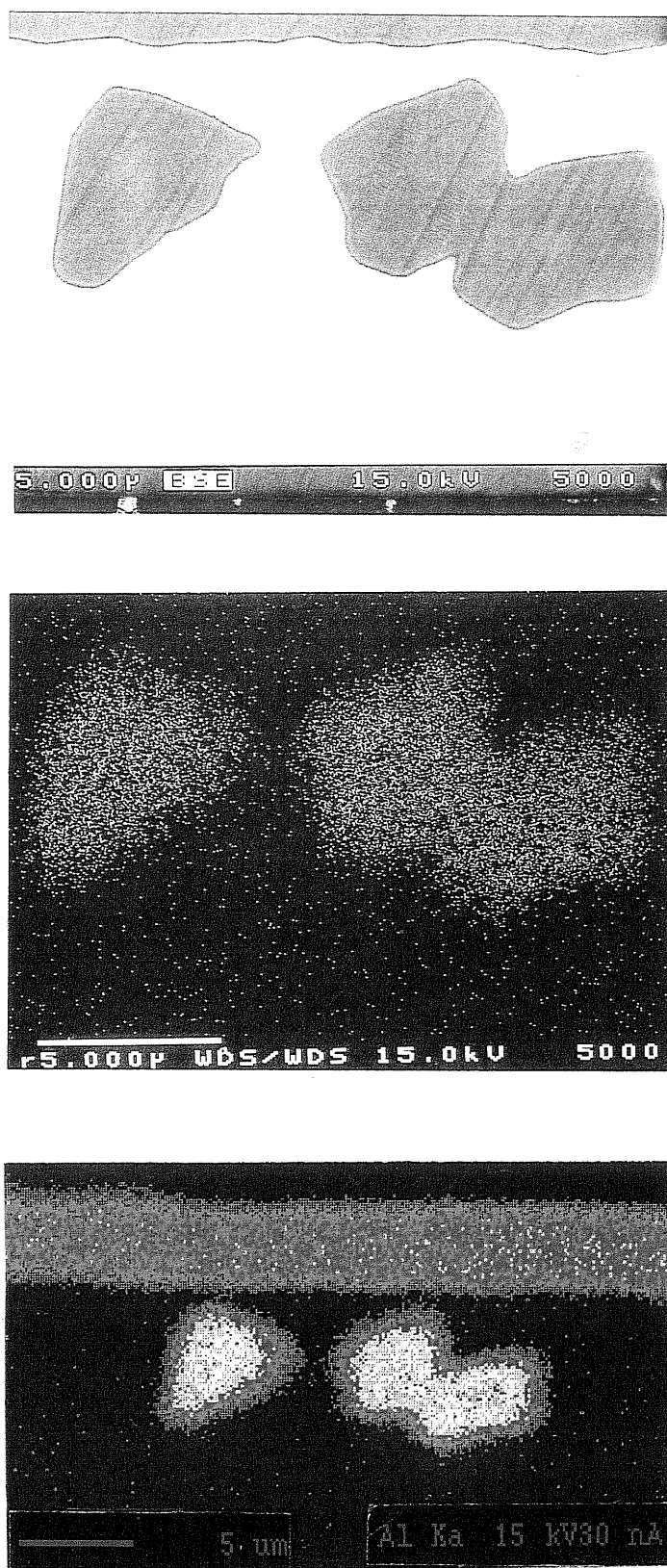


Fig. II.12 Identification des nitrures d'aluminium AlN (MEB/WDS, image X de l'azote en -b- et microsonde de castaing, cartographie de l'aluminium) sur feillard vieilli.

II.2 TRANSFORMATIONS ISOTHERMES

II.2.1 Définition d'états de vieillissement

Dans le cadre de l'application support de catalyseur, nous avons déjà souligné dans l'introduction la nécessité de prendre en compte le vieillissement thermique de l'alliage FeCrAl consécutif aux températures élevées atteintes en fabrication (brasage) puis en service.

Comme l'on souhaite à terme caractériser le comportement mécanique du feuillard vieilli, il faut identifier de manière précise les transformations qu'il subit en température ainsi que leur cinétiques respectives de manière à définir des "états standards de vieillissement", aussi proches que possible de l'état de vieillissement réel sur véhicule et à les reproduire artificiellement. Cette démarche permet alors la réalisation d'éprouvettes d'essais mécaniques "vieillies".

Nos observations et mesures ont ainsi porté à la fois sur des échantillons ayant subi un vieillissement isotherme **artificiel** sous air dans des conditions précises et, sous forme d'expertise, sur des échantillons extraits d'un pot vieilli de manière **naturelle** sur véhicule. Néanmoins, en raison de la diversité des modifications microstructurales induites lors du procédé de brasage (par exemple précipitation de phases riche en nickel), nous étudierons ce type de vieillissement à part, en fin de chapitre (II.4).

Etats standard de vieillissement

Nous avons défini 4 degrés de vieillissement :

Préoxydé (**PO**) suivant le procédé ROSI/IFP.

Préoxydé, vieilli une semaine à 1100°C (**1W1100**)

Préoxydé, vieilli trois semaines (en fait 360h) à 1100°C (**3W1100**)

Préoxydé, vieilli une semaine à 1000°C (**1W1000**)

Le traitement de préoxydation correspond à un maintien de 6h en température à 950°C suivi d'un refroidissement four coupé en 6h. Le vieillissement a été effectué dans un four sous air par lot de plusieurs éprouvettes.

L'état PO peut être considéré comme l'état initial de mise en service du matériau. En réalité il faut tenir compte de l'étape préalable du brasage susceptible d'influer sur le type d'oxyde formé et la croissance de grain. On supposera que la préoxydation écrante ces effets. Néanmoins, pour une pièce non préoxydée, la prise en compte du brasage devient nécessaire.

Par ailleurs, le choix des durées et des températures de vieillissement a été inspiré par les études antérieures d'oxydation isotherme et cyclique destinées à définir les limites d'utilisation de ce type d'alliage. Si ces températures et durées sont bien plus élevées que celles correspondant à un fonctionnement normal (de l'ordre de 950°C -Cf Chap. IV-), elles se rapprochent des conditions en service des nouvelles applications.

II.2.2 Transformations microstructurales

II.2.2.1 Croissance du grain ferritique

L'examen de la figure II.13 révèle le grossissement très marqué des grains au cours du vieillissement, dès le traitement de préoxydation.

L'évolution après préoxydation est peu sensible, puisque l'on observe déjà des grains traversants, aux parois quasi verticales, ce phénomène étant néanmoins plus net pour les échantillons 1W1100 (figure II.14) et surtout 3W1100 pour lesquels on observe parfois des grains de plus de 200 μm de diamètre, totalement traversants. Sur le préoxydé, les zones où deux voire trois grains sont encore présents dans l'épaisseur sont fréquentes.

(a) Etude cinétique

La croissance de grain dans les feuillets en FeCrAl minces présente un certain nombre de particularités. Tout d'abord, en raison de la faiblesse de l'épaisseur par rapport à la taille de grain initiale, on assiste assez rapidement à un phénomène de saturation (Frost 93). D'autre part, pour nombre de raisons (Shewmon, 69), la croissance de grains peut devenir "anormale", c'est à dire qu'au delà d'une certaine taille limite de grain, certains grains croissent davantage que les autres entraînant l'élimination de leurs voisins plus petits. Nous avons essayé d'estimer les cinétiques de croissance sur un feuillet épais de 230 μm pour trois températures : 900, 1000 et 1100°C.

En se restreignant au début de la croissance, on peut appliquer le formalisme de la croissance normale, analogue à celui de l'oxydation :

$$(D)^2 - (D_0)^2 = K(T).t \quad (II.1)$$

On peut de même représenter les coefficients $K(T)$ sur un diagramme d'Arrhénius et en dégager une énergie d'activation Q :

$$\text{On suppose alors } K(T) = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (II.2)$$

(i) Conditions expérimentales

Les échantillons de 230 μm d'épaisseur, découpés HCl, posés sur une nacelle en alumine, ont été vieillis sous air ambiant à pression atmosphérique. Le refroidissement a été effectué à l'air ce qui, en raison des faibles épaisseurs, revient à une trempe (c'est d'ailleurs pourquoi il a été parfois difficile de mettre en évidence les joints de grain).

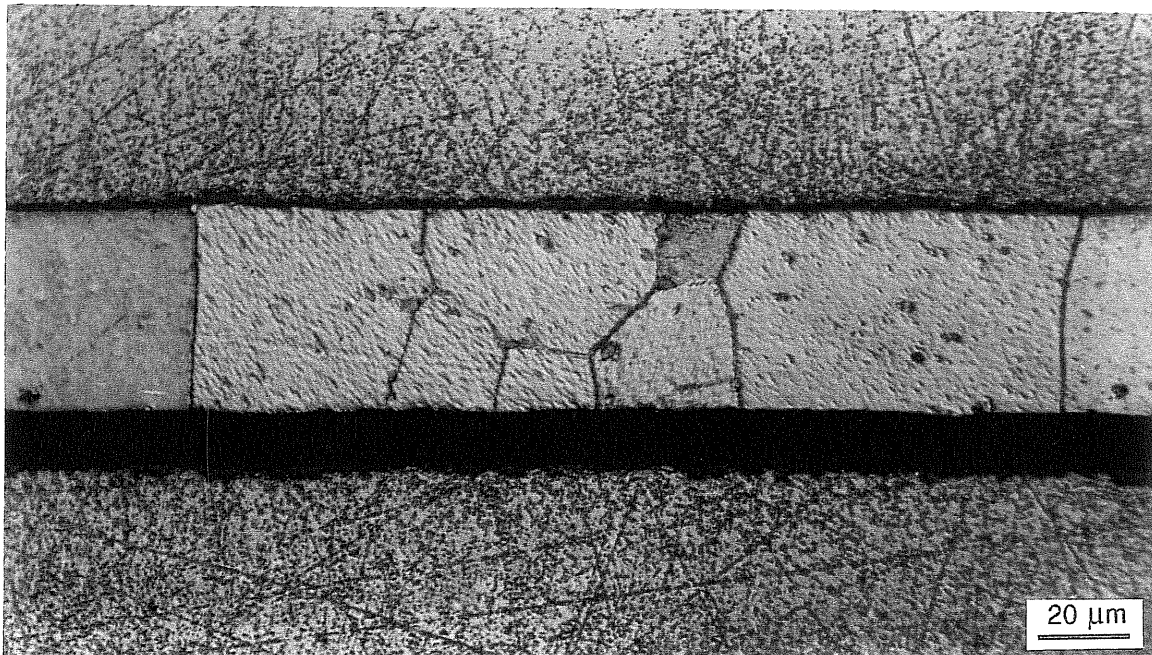


Fig. II.13 Echantillon préoxydé refroidi four coupé, observé en microscopie optique. Attaque à l'eau régale glycinée. La croissance de grains est déjà significative. Les précipités visibles sur ce cliché sont des carbures

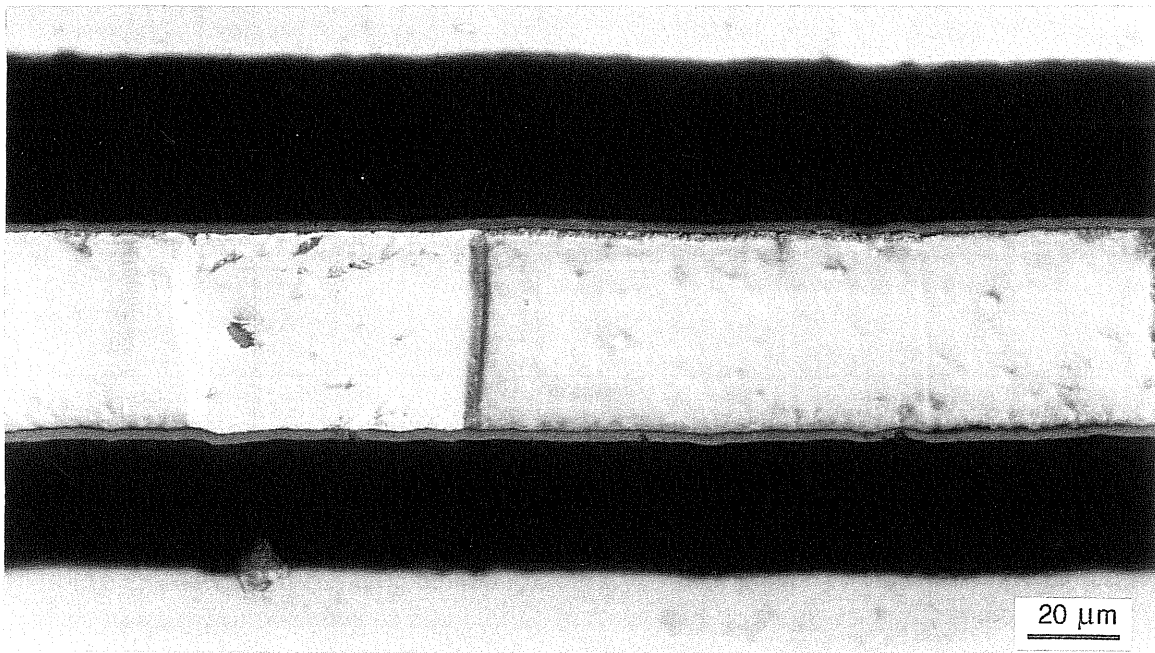


Fig. II.14 Echantillon 1W1100 observé en microscopie optique. Attaque à l'eau régale glycinée. On peut observer la couche d'oxyde (flèches) et les grains traversants.

Les feuillets ont été enrobés et attaqués à l'eau régale glycinée suivant les conditions habituelles. Les tailles de grains ont été mesurées dans le sens long de l'alliage. La méthode adoptée est celle des intercepts, décrite en début de chapitre : On compte le nombre de joints de grain coupant une droite traversant 10 à 40 grains. Nous avons moyenné sur trois droites suivant l'axe de laminage et trois droites perpendiculaires au sens de laminage (TL). Cette méthode n'a pu être appliquée que pour les petites tailles de grain. Dès que le diamètre du grain excède 40 à 50 μm , les mesures commencent à être entachées d'imprécision et ce d'autant plus que l'on assiste aux premières croissances anormales. Les mesures relatives aux tailles de grain élevées sont donc relativement subjectives et il est délicat de juger de la saturation. Des coupes dans le plan de la tôle auraient peut-être été dans ce cas préférables.

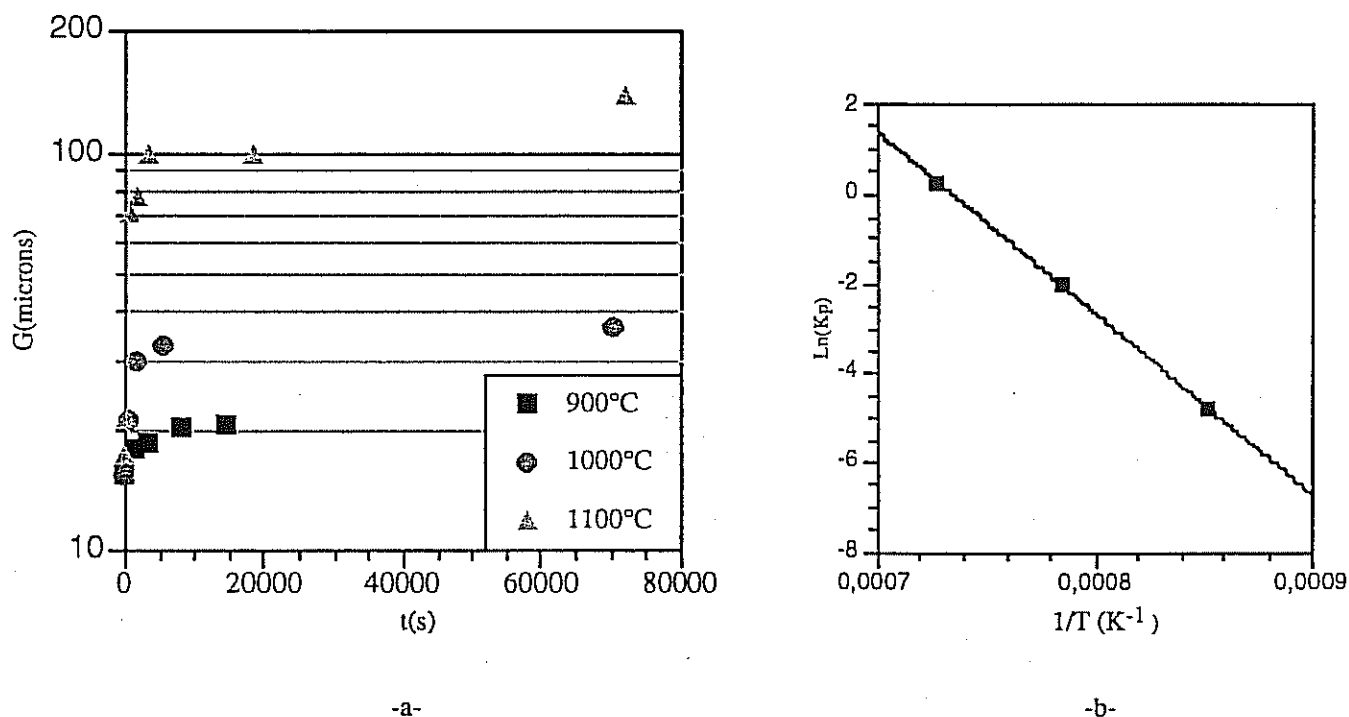


Fig. II.15 Croissance de grain en coupe / échantillon de 230 μm .
a) Cinétiques. b) Diagramme d'Arrhénius.

(ii) Résultats

Les tailles de grain initiales sont bien homogènes : On a $D_0 = 16,17 \pm 0,17 \mu\text{m}$. On observe un écart à l'idéalité croissant avec la taille de grain. On peut voir sur la figure II.15 les cinétiques pour les trois températures (a) ainsi que le diagramme d'Arrhénius correspondant (b).

On trouve une énergie d'activation de $330 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, valeur proche de l'autodiffusion du fer, On peut alors constater qu'en-dessous de 800-850°C, la croissance de grains est suffisamment lente pour être négligée dans le cas d'un traitement de quelques heures.

Pour un feillard de 45 μm , l'utilisation de ces relations est limitée car la saturation intervient plus tôt en raison de l'interaction joints de grains-interface métal-oxyde. Néanmoins, en raison de la redissolution des précipités et peut être aussi des contraintes exercées par la croissance de l'oxyde, la taille de grain continue d'augmenter mais à un rythme plus lent. 1W1100 : 100 μm , 3W1100 : 300 μm .

II.2.2.2 Stabilité des précipités

Les échantillons PO, 1W1000, 1W1100 et 3W1100 observés ont été refroidis four coupé, c'est à dire plutôt lentement (10°C/mn). Les joints de grains sont donc facilement révélés à l'attaque, car bien décorés.

Après préoxydation, les précipités sont moins nombreux mais plus gros que sur l'alliage brut, indiquant une coalescence. Les carbures M_{23}C_6 ainsi que les AlN sont toujours présents et occasionnellement ancrent les joints de grains.

Les trains de petits carbures initiaux et plus généralement la quasi totalité des carbures ont disparu après maintien prolongé à 1000°C ou 1100°C (1W1100, 3W1100, 1W1000). Seuls subsistent les AlN dont la taille moyenne semble avoir augmenté et qui constituent ainsi les derniers obstacles à la croissance de grain.

On peut d'après nos observations estimer les domaines de stabilité microstructuraux (tab. II.3bis) :

— Les AlN sont très stables, puisque toujours présents après 320h à 1100°C, mais ils coalescent.

— Les carbures M_{23}C_6 sont observables jusqu'à 1100°C mais ils sont alors très peu nombreux en raison de la plus forte solubilité du carbone à haute température. Le fait qu'après traitement thermique à haute température la plupart des carbures soient observés aux joints de grain ou sous la surface (figures II.16 et II.17) résulte à la fois de l'ancrage des joints et de la coalescence préférentielle des carbures sur les zones intergranulaires. Une question importante pour l'expertise des catalyseurs vieillis est de savoir si les microstructures observées à l'ambiante en général et les carbures en particulier diffèrent des microstructures existant à chaud. La comparaison entre échantillons refroidis four coupé, trempés à l'air et à l'eau montre que les carbures globulaires formés à haute température sont stables à l'échelle de l'observation. On remarque simplement que les joints ne sont plus décorés après trempe à l'eau (figure 17), ce qui est cohérent avec les observations d'autres auteurs (Demo,).

T(°C)	800	950	1000	1100
AlN (μm)	≈ 5	≈ 5	5-7	10
M_{23}C_6 (μm)	<1 inter/intra, nombreux	<1 nombreux	2-10 rares, inter	2-10 très rares

Tab. II. 3bis

— La croissance de grain est très liée à l'évolution des précipités du fait que ceux-ci ancrent les joints. Cela explique les grandes différences de taille de grain à saturation entre 900 et 1100°C par exemple.



Fig. II.16 a) Echantillon préoxydé sur pièce industrielle. Le plan de coupe est presque tangent au feuillard. On peut observer alors la localisation préférentielle des carbures aux joints de grain.

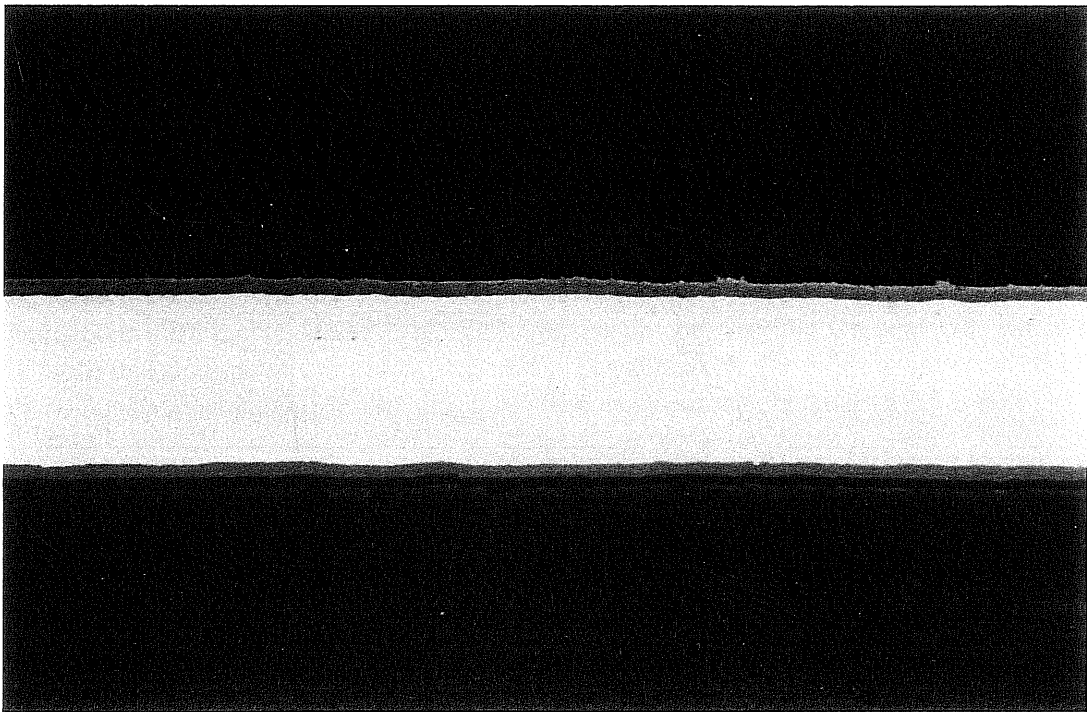


Fig. II.17 a) Echantillon vieilli 168h à 1100°C, trempé à l'eau. Attaque à l'eau régale glycinée. On peut observer des carbures intergranulaires et l'absence d'autres précipités.

II.2.3 Transformations liées à l'oxydation

II.2.3.1 Formation d'une couche d'oxyde

L'état préoxydé (950°C, 6h) révèle en coupe une couche d'oxyde ténue, irrégulière et difficilement observable en microscopie optique. Par endroits, la couche est plus épaisse et très dentelée, montrant une morphologie en lamelles. Une vue en surface (figure II.18-a, b) au MEB révèle ainsi soit de petits cristaux équiaxes de taille inférieure à 0,5 μm , soit des lamelles généralement décrites comme des "roses des sables".

Après vieillissement à plus haute température (1000 ou 1100°C), l'oxyde devient uniforme et dense, épais de plusieurs microns pour un état de vieillissement avancé (figure II.14). On peut observer sur la figure II.19 une fractographie de feuillard oxydé 1W1100 au MEB en électrons secondaires. On peut y distinguer deux zones distinctes : Une couche externe formée de petits grains équiaxes (environ 0,2 μm) et une couche interne formée de grains colonnaires nettement plus gros.

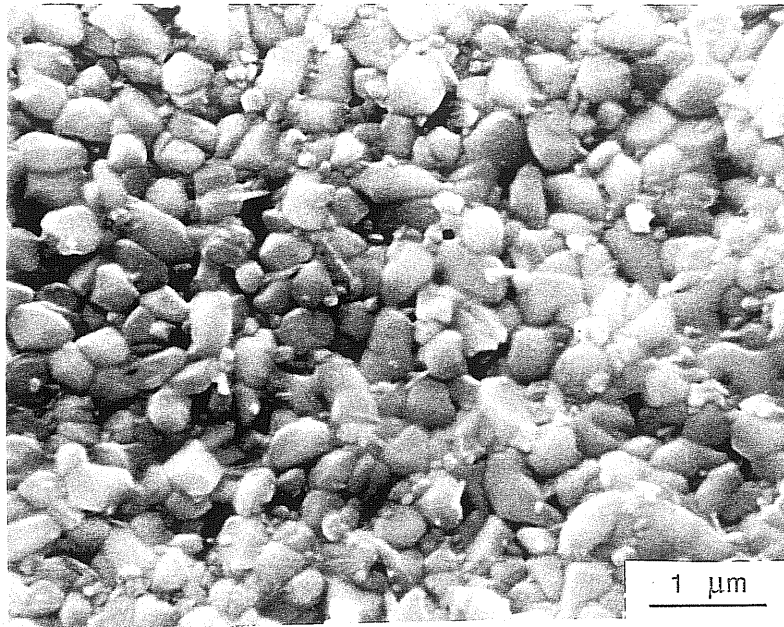
On verra plus loin que les différences de morphologies entre "hautes" et "basses" températures correspondent à une différence de nature cristallographique et de processus de croissance. La variété formée à haute température, identifiée par diffraction X, est l'alumine- α alors qu'à plus basse température on peut observer des alumines de transition (γ , θ) (ce que l'on montrera dans II.3).

Les évolutions microstructurales décrites jusque là sont sensiblement analogues quelle que soit l'épaisseur du substrat métallique et peuvent donc s'appliquer au matériau massif. Les évolutions suivantes sont plus spécifiques aux feuillets minces.

II.2.3.2 Evolution de la composition

Nous avons effectué plusieurs microanalyses quantitatives (profils) sur des tranches de feuillets à tous les stades de vieillissement, ainsi que des cartographies. Les éléments dosés ont été Fe, Cr, Al, Si et O qui sont les éléments majoritaires dans l'alliage et ses oxydes. Les profils ont été déterminés sur des coupes suivant l'épaisseur du feuillet dans 5 ou 6 zones différentes pour s'affranchir des hétérogénéités locales de composition. On peut voir sur la figure II.20 le profil de l'aluminium sur un feuillet mince. Par ailleurs, le fer et le chrome sont répartis de manière homogène, tout comme le silicium, qui reste à sa teneur initiale (environ 0,5 m%).

Un résultat remarquable est l'homogénéité de la teneur en aluminium. Malgré la formation de la couche d'alumine en surface (et l'enrichissement correspondant en oxygène), on n'observe pas de gradient de composition d'Al, ni d'ailleurs d'aucun autre élément, et ce dans la limite de résolution de la microsonde (soit 1 μm^3). Nous avons observé de tels gradients sur des feuillets plus épais après de très brèves expositions en température (5') mais sur feuillet mince et pour des temps d'oxydation supérieurs à 10 minutes, nous n'avons jamais observé de tels gradients, même en microscopie électronique en transmission, la teneur en aluminium dans le métal restant constante jusqu'à environ 0,1 μm de la couche d'oxyde. Ce résultat est fondamental pour l'utilisation de la teneur en Al résiduel comme estimateur du vieillissement en complément de la mesure de l'épaisseur d'oxyde, souvent imprécise, ou de la prise de masse, trop globale et inadaptée à l'étude de pièces sur véhicule. Par ailleurs, cela suggère que $D_{\text{Al}}^{\text{mét}} \gg D_{\text{O}}^{\text{ox}}$, ce sur quoi nous reviendrons ultérieurement.



-a-



-b-

Fig. II.18 Morphologies d'oxyde (vue en surface au MEB en électrons rétrodiffusés) En -a- il s'agit de l'oxyde formé à haute température (1100°C) sous air. En -b- on observe des lamelles obtenues après oxydation du substrat à 900°C sous air sec pendant 50h.

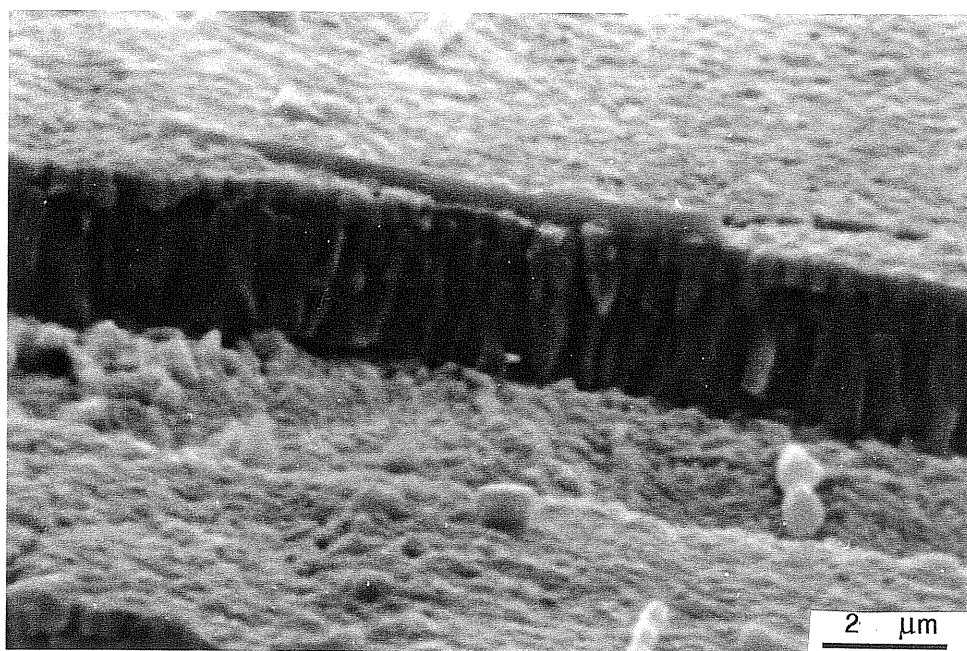


Fig. II.19 Fractographie d'un feuillard vieilli à 1100°C rompu en fluage à 800°C (MEB). Echantillon incliné. Visualisation des grains de l'oxyde, petits et équiaxes à l'extérieur, colonnaires à l'intérieur. On peut noter que le fond de fissure s'est réoxydé.

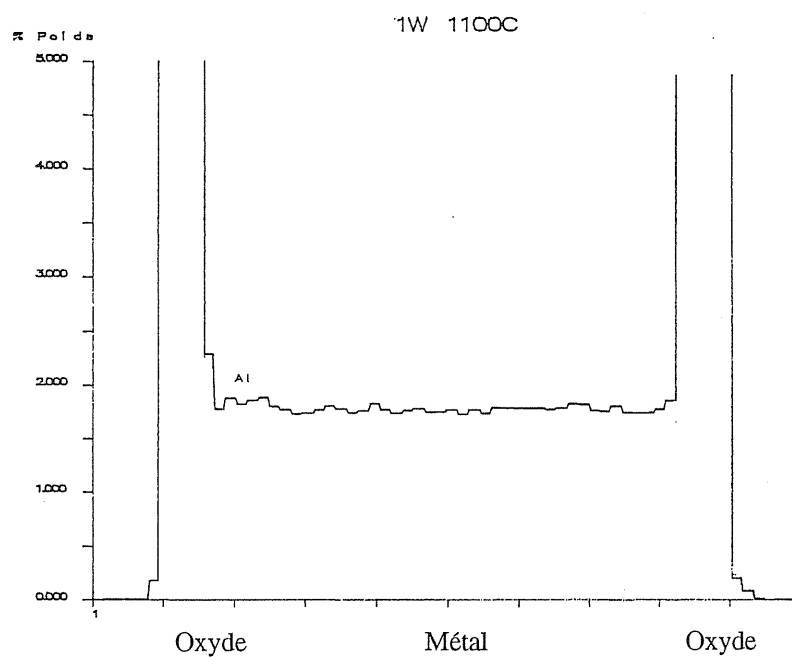


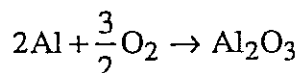
Fig. II.20 Microanalyse quantitative à la microsonde de Castaing (WDS). Homogénéité du profil de concentration d'aluminium dans l'épaisseur d'un feuillard mince (45 µm) oxydé (1W1100). La remontée en aluminium de part et d'autre du feuillard correspond à la couche d'alumine.

La combinaison de ces informations facilite l'étude du comportement à l'oxydation des feuilards minces et permet l'expertise de pièces réelles :

(a) Etude des feuilards minces

(i) Mise en évidence de l'écaillage

En cas d'écaillage (oxydation cyclique), les mesures de prise de masse (fractionnées car l'écaillage est observable en thermogravimétrie continue) ou d'épaisseur d'oxyde vont sous-estimer l'avancement de la réaction c'est à dire l'épuisement de l'aluminium. En effet :



La stoechiométrie impose : $m_{\text{Al}_{\text{cons}}} = \frac{2M_{\text{Al}}}{3M_{\text{O}}} m_{\text{O}_{\text{capté}}}$, Posons $\frac{2M_{\text{Al}}}{3M_{\text{O}}} = \frac{1}{\chi} = \frac{54}{48}$

On a alors $m\% \text{Al}_{\text{rés}} = m\% \text{Al}_{\text{init}} - \frac{1}{\chi} \frac{\Delta m}{m} \% \quad (\text{II.3})$

En comparant prise de masse et teneur en Al résiduel, on peut alors détecter un éventuel écaillage.

(ii) Espérance de vie du feuillard

L'"espérance de vie du feuillard" est liée à la teneur résiduelle en aluminium. Pour un oxyde compact et adhérent (pas d'écaillage), la cinétique d'oxydation s'intensifie (oxydation du chrome avec une cinétique linéaire) et peut devenir catastrophique quand tout Al est épuisé si l'alumine devient perméable à O_2 . Elle conduit alors à la ruine du feuillard. Cependant, les travaux de Tomasciewicz et Wallwork (83) semblent indiquer que si le métal est mis à nu (désquamation), une teneur minimale d'environ 1% à 2% d'Al résiduel est nécessaire pour garantir les propriétés protectrices de l'alliage. La figure II.21 montre ainsi l'évolution de la teneur massique en aluminium pour les états standard de vieillissement. Il apparaît ainsi qu'après 320h à 1100°C, le feuillard testé possède encore 2% d'Al massique, ce qui constitue une réserve suffisante.

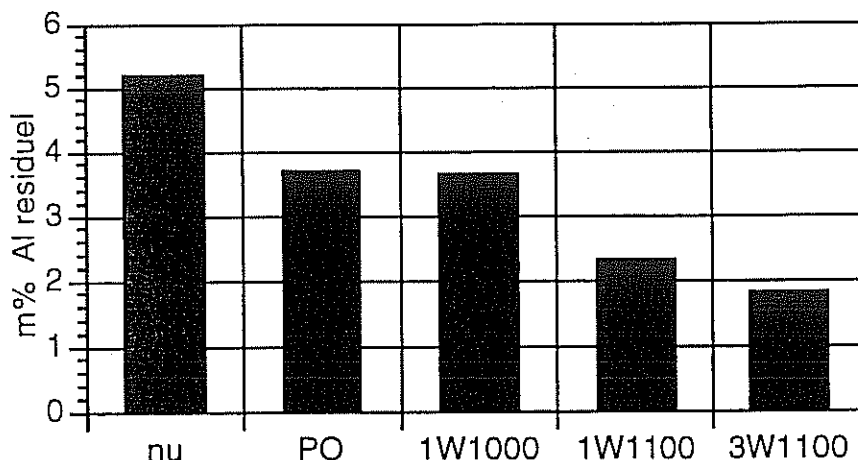


Fig.II.21 Evolution indicative de la teneur résiduelle en aluminium sur échantillons vieillis à l'air.

(iii) Cinétique d'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde

Dans le cas où prise de masse et dosage d'Al coïncident (pas d'écaillage), on peut corréler teneur en Al résiduel et épaisseur de couche d'oxyde (voir plus loin). On peut alors substituer la cinétique d'épuisement de l'aluminium à la cinétique d'oxydation ou d'augmentation d'épaisseur de la couche d'oxyde, moins précises. Cette mesure est utile pour l'étude des déformations associées à la croissance de l'oxyde.

(b) Expertise de pièces

Si l'on connaît la durée d'utilisation avant expertise, on peut, en observant la couche d'oxyde et la taille de grain estimer les températures moyennes vues par la pièce. Cette dernière n'étant pas homogène dans un monolithe, nous appliquerons cette méthode pour étudier l'hétérogénéité spatiale du vieillissement dans un monolithe (Ch. II.4). Enfin, moyennant la connaissance de la cinétique d'oxydation (délicate car dépendant non seulement de la température mais aussi de tous les paramètres que nous avons cités en introduction comme par exemple les conditions d'écoulement, la composition des gaz etc...), la mesure d'Al résiduel permet d'estimer la durée de vie résiduelle de la pièce.

Nous avons examiné un premier effet indirect de l'oxydation qui était la diminution de la teneur en aluminium. Ce n'est cependant ni le seul ni le plus remarquable:

II.2.3.3 Variations dimensionnelles

Si la formation d'une couche d'alumine est souhaitée à la fois pour protéger le substrat contre l'oxydation et permettre un bon accrochage du wash-coat, les variations dimensionnelles liées au processus d'oxydation peuvent être problématiques pour une application industrielle. En effet, après un maintien prolongé à haute température on peut observer :

- Des évolutions de l'interface oxyde-métal (Marches, ondulations, nodules, cavités).
- Des variations dimensionnelles (aire, épaisseur).

Les premières ont été observées pour de nombreuses nuances, aussi bien sur des substrats épais que sur des feuillards minces. Les secondes sont plus spécifiques aux feuillards ou fils minces. Nous allons passer en revue les principaux mécanismes physiques susceptibles d'engendrer ces évolutions en évaluant leurs poids respectifs, puis comparerons les prévisions aux observations microstructurales sur feuillard.

(a) Origines physiques

On peut distinguer trois mécanismes distincts pouvant engendrer des variations dimensionnelles significatives:

- (i) L'élimination des lacunes laissées par la diffusion sélective de l'aluminium.
- (ii) Les contraintes de croissance associées à la formation de l'oxyde.
- (iii) La déformation du substrat consécutive au refroidissement

(i) *Elimination des lacunes*

Quand le matériau s'oxyde, des atomes d'aluminium quittent leurs sites substitutionnels pour former la couche d'alumine. Ils laissent donc des lacunes. Leur devenir sera différent selon que le mécanisme de croissance est anionique ou cationique.

— Croissance cationique. Les lacunes sont injectées dans le métal. Elles peuvent toutefois être éliminées à l'interface qui agit comme un puits effectif de lacunes. Le mécanisme à l'origine de leur disparition est certainement liée à la structure de l'interface métal oxyde. Pierragi et Rapp (93) suggèrent l'existence de dislocations interfaciales intrinsèques dont la montée et le glissement absorberait l'excédent de lacunes (figure II.22 -b). Robertson et Manning suggèrent plutôt des défauts analogues à des marches ou des dislocations extrinsèques également susceptibles d'absorber les lacunes mais en engendrant des contraintes plus faibles (figure II.22 -c). Si l'élimination des lacunes est imparfaite, on peut observer des cavités. Evans (95) a décrit en détail les conditions de formation de ces cavités qui sont des "réserves de lacunes".

— Croissance anionique. En théorie, les lacunes s'éliminent à l'interface oxyde-métal. Dans ce cas, on peut décrire macroscopiquement la disparition de métal au profit de la création d'oxyde par le rapport de Pilling et Bedworth (Pilling Bedworth Ratio ou PBR) défini comme le quotient du volume d'oxyde formé sur le volume de métal consommé. On a alors, pour un métal pur :

$$\text{PBR} = \frac{V_{\text{ox}}}{V_{\text{met}}} = \frac{1}{a} \frac{M_{\text{ox}}}{M_{\text{met}}} \frac{\rho_{\text{met}}}{\rho_{\text{ox}}} \quad (\text{II.4})$$

M désigne les masses molaires et ρ les masses volumiques, a étant le nombre de moles de métal contenues dans 1 mole d'oxyde. Le tableau II.4 représente des valeurs courantes du PBR.

Substrat	Oxyde	PBR
Cr	Cr ₂ O ₃	2,05
Fe	FeO	1,68
Fe	Fe ₃ O ₄	2,1
Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Ni	NiO	1,65
Mg	MgO	0,81
Zr	ZrO ₂	1,56

Tableau II.4: Pilling Bedworth Ratio ou PBR pour divers couples métal-oxyde (D'après Kubachewski et Hopkins, 88)

Dans le cas d'un alliage, on peut calculer un PBR généralisé en considérant que le volume de l'alliage varie linéairement avec la teneur en élément d'addition, hypothèse réaliste pour une solution solide en substitution.

Dans le cas du couple Fe20Cr5Al/Al₂O₃, on peut écrire :

$$PBR_g = \frac{V_{ox}}{V_{met}} = \frac{1}{2} \frac{M_{ox}}{M_{Al}} \cdot \frac{\rho_{FeCrAl}}{\rho_{ox}} \quad (II.5)$$

M _O (g/mol)	M _{Al} (g/mol)	M _{Al₂O₃} (g/mol)	ρ _{FeCrAl} (g/cm ³)	ρ _{ox} (g/cm ³)
16	27	102	7,3	3,9

Soit $PBR_g = 3,48$.

On peut alors expliciter les relations entre épaisseur d'oxyde formé, épaisseur de métal consommé et teneur en aluminium résiduel, à condition d'effectuer une hypothèse supplémentaire sur la manière dont l'oxyde croît. La croissance de l'oxyde peut se faire de manière isotrope ou anisotrope (figure II.22 -a). Dans le premier cas, on a :

$$e_{ox} = (PBR)^{\frac{1}{3}} (e_m^0 - e_m) \quad (II.6)$$

Si la croissance de l'oxyde se fait totalement dans la direction perpendiculaire au plan de la tôle (totalement anisotrope) (figure II.22 -b ou -c) on a alors :

$$e_{ox} = PBR (e_m^0 - e_m) \quad (II.7)$$

Evans (95) rapporte que pour un oxyde croissant sur un substrat plan ("unconstrained growth"), c'est toujours la deuxième hypothèse qui est vérifiée, une croissance isotrope étant génératrice de contraintes trop élevées (Cf Chap.IV), surtout pour un PBR tel que celui que nous venons de calculer. Evans (95) propose des modèles microscopiques justifiant le fait que l'oxyde puisse croître de cette manière, avec un très faible niveau de contraintes. L'idée maîtresse est que pour former une molécule d'oxyde à l'interface métal-oxyde, il faut créer la place nécessaire pour accueillir l'ion oxygène, donc y amener des lacunes de métal. Les sources de lacunes sont alors joints de grain et dislocations. Les flux de matière et de lacunes mis en jeu sont représentés sur la figure II.22 -d. Ce modèle est intéressant car compatible avec les mécanismes de déformation haute température (fluage Herring Nabarro ou Coble) mis en jeu pour allonger le feuillard sous l'effet des contraintes de croissance.

Le modèle d'Evans nécessite en effet un niveau minimal de contraintes de croissance de manière à activer la migration des lacunes. L'étude de ce phénomène sera abordée en fin de chapitre.

Dans les deux cas (croissance anionique ou cationique), la formation d'oxyde est accompagnée de la disparition du métal et donc de l'apparition de lacunes, susceptibles d'être éliminées de manière homogène (diminution d'épaisseur du métal) ou hétérogène (formation de cavités). L'étude expérimentale des variations dimensionnelles moyennes (épaisseurs de métal, d'oxyde) permettra d'apprécier la validité de ces modèles.

(ii) Déformations de croissance

Nous avons brièvement suggéré que la croissance d'une couche d'oxyde pouvait être génératrice de contraintes. Comme en règle générale l'oxyde occupe un plus grand volume que le métal, ces contraintes sont presque toujours de compression (Sauf exception chap. IV), engendrant un effort de traction sur le feuillard. Pour relâcher ces contraintes, le système va évoluer différemment selon l'épaisseur du substrat. Ainsi, pour un substrat mince on peut observer un allongement (ou raccourcissement) global. Cet aspect sera étudié en détail dans le chapitre IV où l'on présentera des valeurs typiques d'allongement pour diverses températures et divers types de feuillards. Dans certains cas, les allongements peuvent atteindre quelques %.

(iii) Influence du refroidissement

Pour être observés, les échantillons sont refroidis depuis une température très élevée. L'incompatibilité thermique de déformation entre alumine- α et FeCrAl est telle que la couche d'oxyde peut déformer significativement le métal.

La déformation maximale résultante vaut $\epsilon_x = \int_{T_{ox}}^{20} \Delta\alpha(T)dT$, soit 0,7% pour $T_{ox}=1100^\circ\text{C}$ (Cf Chap. IV).

Si l'on suppose cette déformation isotrope dans le plan du feuillard ($\epsilon_x = \epsilon_y$), cela signifie que ce dernier s'amincira d'environ $2.0,7 = 1,4$ % (conservation du volume $\text{tr}(\epsilon)=0$), soit beaucoup moins que les variations d'épaisseur observées (Cf paragraphe suivant). Nous verrons toutefois dans le chapitre IV que ces incompatibilités de déformation peuvent être à l'origine d'un phénomène de Rochet thermique.

b) Variations dimensionnelles moyennes

Avant de passer aux mesures sur feuillard, nous allons expliciter les relations entre épaisseur d'oxyde, de métal et la teneur en aluminium résiduel,

(i) Relations quantitatives

Epaisseur d'oxyde / %Al résiduel Considérons une tranche de métal de largeur L et d'épaisseur initiale e_{met}^0 recouverte des deux côtés par une couche d'oxyde d'épaisseur e_{ox} (figure II.23).

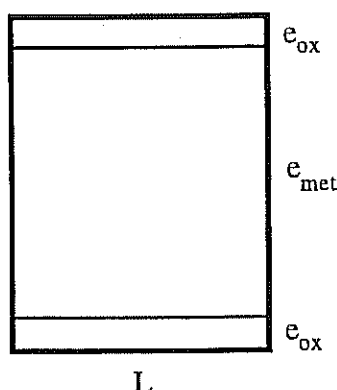


Fig. II.23 : Tranche de métal oxydé.

Si l'on néglige la récession du métal lors de la formation de l'oxyde ainsi que la variation de masse volumique du métal quand Al est consommé, on peut obtenir une relation simplifiée :

La masse d'aluminium consommée au temps t vaut :

$$m_{Al}^t = \rho_{met} e_{met}^0 Lx$$

$$\text{avec } x = (m\%Al_{init} - m\%Al_{rés})$$

De même, la masse d'alumine formée vaut :

$$m_{Al_2O_3}^t = 2\rho_{ox} e_{ox}^0 L,$$

Comme par ailleurs: $m_{Al_2O_3}^t = (1 + \chi)m_{Al}^t$, on a finalement:

$$e_{ox} = \frac{(1 + \chi)\rho_{met}}{2\rho_{ox}} e_{met}^0 x \quad (II.8)$$

La prise en compte de la récession du métal ainsi que de sa variation de masse volumique (en supposant une évolution linéaire entre Fe20r et Fe20Cr5Al) conduit à une relation plus complexe :

$$e_{ox} = e_{met}^0 PBR \left[1 - \exp \left(- \frac{(1 + \chi)}{2PBR\rho_{ox}} \left(\rho_{met}^0 x + \frac{K}{2} x^2 \right) \right) \right], \quad (II.9)$$

$$\text{Où l'on a écrit } \rho(x) = \rho_{met}^0 + Kx. \quad (K \approx 0,1 \text{ pour } x \text{ en } \%) \quad (II.10)$$

En pratique, l'erreur liée à l'approximation linéaire ne dépasse pas 2%. On pourra donc conserver la plus simple des 2 relations.

On peut maintenant relier indifféremment épaisseur d'oxyde, épaisseur de métal, aluminium résiduel et prise de masse, ces relations étant toutes linéaires en première approximation.

(ii) Observations microstructurales

Epaisseur d'oxyde On a représenté sur la figure II.24 l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction de la teneur en $Al_{rés} = Al_{ini} - Al_{cons}$, mesurée à 0,2% près.

Cette courbe a été réalisée à partir d'échantillons ayant séjourné pendant des durées diverses à des températures comprises entre 950°C et 1100°C pour lesquelles on forme préférentiellement de l'alumine- α . Les épaisseurs d'oxyde ont été mesurées à partir de clichés en microscopie optique. La précision absolue de la mesure est de l'ordre de 0,3 μm , qu'il faut pondérer par d'éventuelles fluctuations.

Dans ces conditions on peut estimer que la relation est bien vérifiée. Ceci implique que la croissance de la couche se fait effectivement de manière presque exclusivement verticale. Le fait que les points expérimentaux se situent sous les courbes tirées des relations II.8 et II.9 peut être dû soit à un léger écaillage, soit au fait que l'on ne prend pas en compte dans la mesure d'épaisseur la rugosité de la couche.

On peut également noter que l'épaisseur maximale (avant épuisement de l'aluminium du substrat) de couche d'alumine observable sur un feuillard Fe20Cr5Al de 45 μm d'épaisseur est d'environ 4 μm sur chaque face.

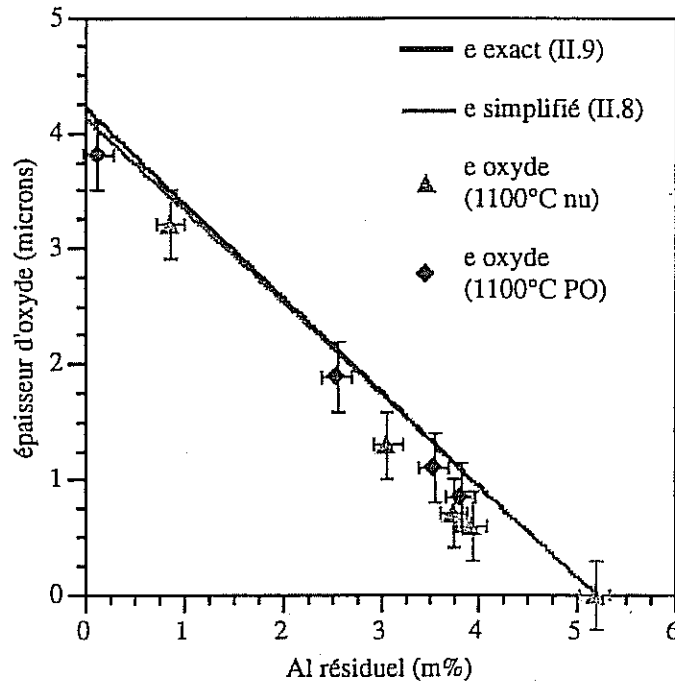


Fig. II.24 Relation épaisseur du métal - teneur en aluminium résiduel. Les points expérimentaux concernent des feuillards bruts ou préoxydés vieillis à 1100°C.

Épaisseur de métal Afin de valider la relation II.7, nous avons étudié les variations d'épaisseur du métal sur des échantillons vieillis de manière isotherme pendant 168 h à différentes températures (les conditions exactes de vieillissement sont définies dans le chapitre oxydation, étude cinétique), de 850 à 1100°C.

Les variations d'épaisseurs ont été évaluées par analyse d'image obtenue en microscopie optique sur des coupes transverses de grossissement connu. L'épaisseur de la zone métallique a été ainsi évaluée tous les 5 μm sur des zones longues d'environ 1 mm. La plupart de ces échantillons contenaient des porosités (figure II.25) hémisphériques, sous la couche d'oxyde au débouché d'un joint de grain ou autour de gros précipités (AlN) (figure II.26). Dans l'évaluation de l'épaisseur, nous avons ignoré ces porosités (figure II.28). Leur prise en compte, afin de déterminer la fraction volumique de porosité, est difficile car elle nécessite un très grand nombre de champs et des hypothèses restrictives sur leur distribution spatiale.

La figure II.29 représente les résultats des mesures et les prévisions théoriques. On peut constater que pour 950°C et 1000°C, les épaisseurs mesurées correspondent bien à celles prévues par la relation II.7. A 1100°C on a une forte dispersion. Ainsi un échantillon suit relativement bien la relation II.7 alors qu'un autre présentant certaines zones particulièrement amincies (figure II.26) ou d'importantes porosités s'écarte fortement des prévisions théoriques.

Pour les échantillons vieillis à 850°C et 900°C on observe une abondante porosité (figures II.27).

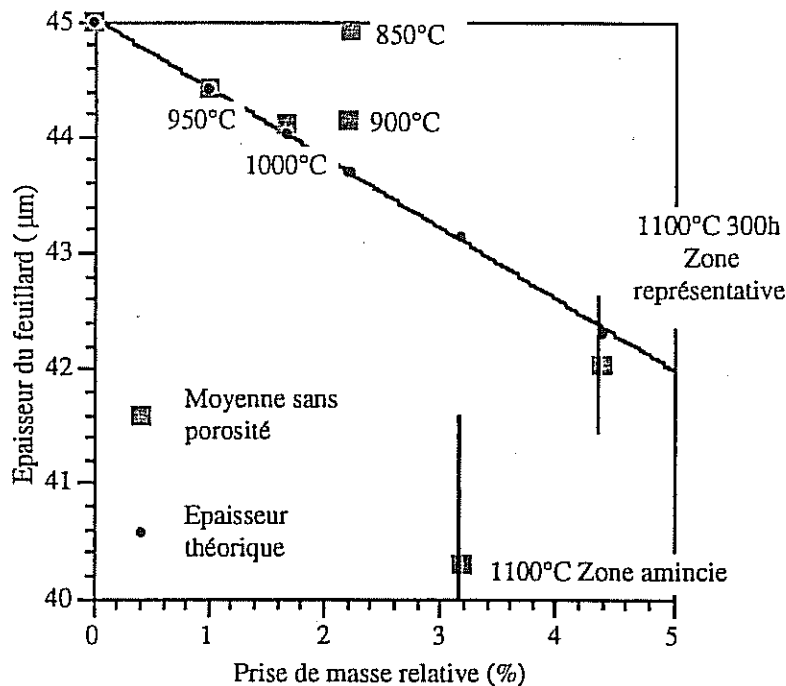


Fig. II.24 bis Relation entre épaisseur de feuillard (en ignorant les porosités) et prise de masse relative.

A 850°C l'alumine formée est majoritairement de l'alumine lamellaire. Si l'on ne tient pas compte de la porosité, la réduction d'épaisseur est très faible. La prise en compte de la porosité nous rapprocherait de la courbe théorique.

A 900°C, une partie de la couche est constituée d'alumine- α . La moyenne sans porosité est toutefois au-dessus de la courbe théorique. Cela veut dire que l'élimination des lacunes s'est faite partiellement dans les porosités et partiellement par diminution d'épaisseur.

Sur les échantillons oxydés à basse température (850°C et 900°C), il semble que l'élimination des lacunes à l'interface oxyde métal se soit faite plus difficilement. Il nous faut néanmoins souligner que cette porosité marquée à basse température n'est pas systématique (ce point sera discuté dans le chapitre sur l'oxydation) mais quand l'interface ne joue pas suffisamment bien son rôle de puits de lacunes, ces dernières se regroupent sous forme de porosités de fortes dimensions, principalement sous l'oxyde (figure II.27), dont le volume total doit se rapprocher de celui correspondant au métal consommé. Ce phénomène est spécifique au milieu confiné qu'est le feuillard mince.

Pour les couches formées à haute température et identifiées comme étant de l'alumine- α , les épaisseurs mesurées sont soit égales, soit inférieures à celles prévues par la théorie, les fluctuations n'étant pas homogènes. Cette observation valide d'une part le modèle macroscopique d'élimination des lacunes mais n'exclut pas un rétrécissement modéré et localisé du feuillard par d'autres facteurs. Nous allons examiner ce point dans le paragraphe suivant sur les hétérogénéités du feuillard vieilli.

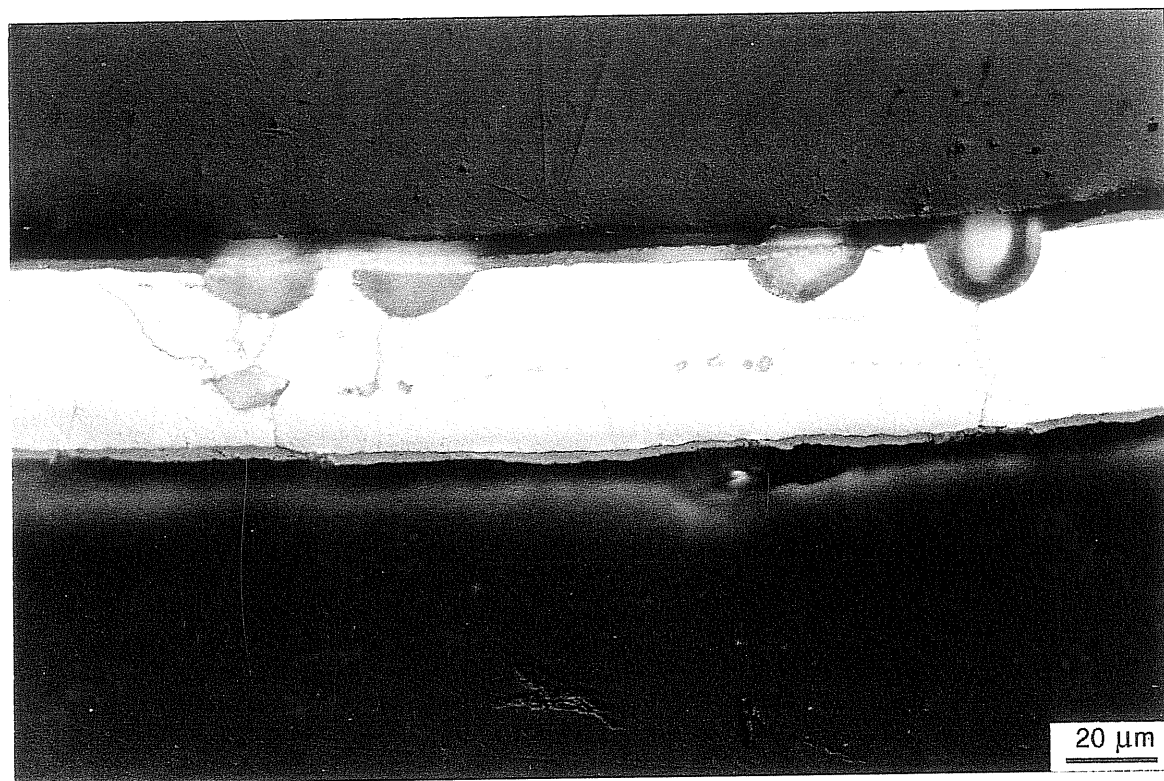


Fig. II.25 Porosités sous la couche d'oxyde et au débouché de joints de grain (168h 1100°C).

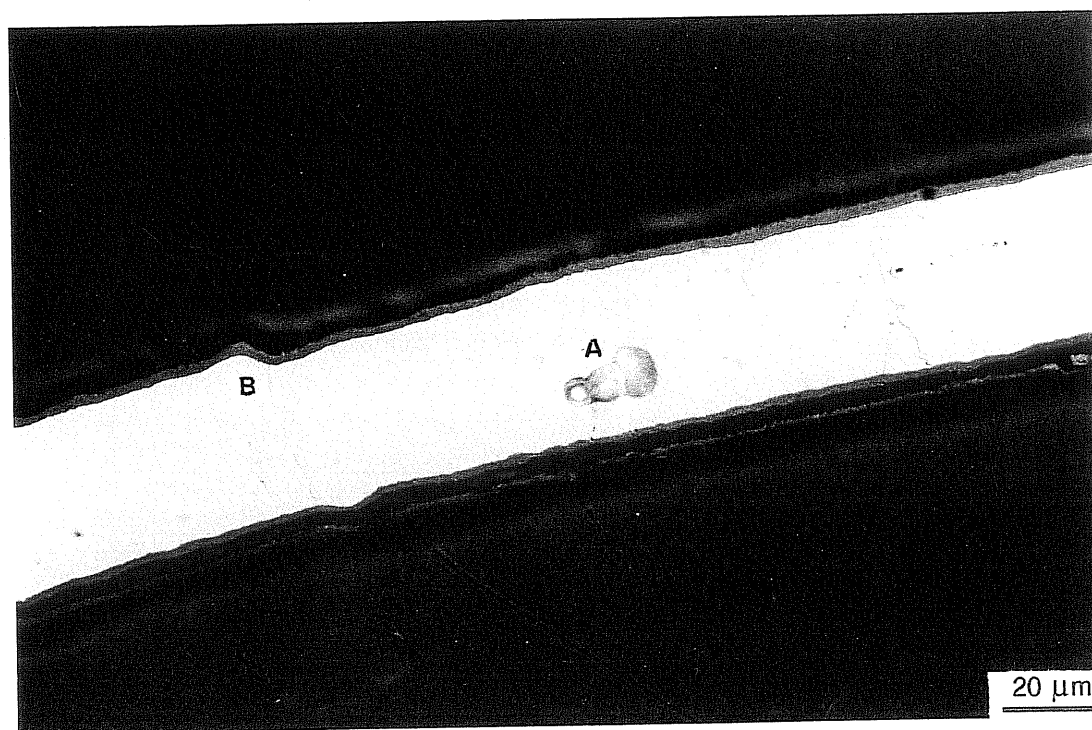


Fig. II.26 Porosités (A) autour d'un précipité (AlN) et "marches" (B) au voisinage d'un joint (168h 1100°C).

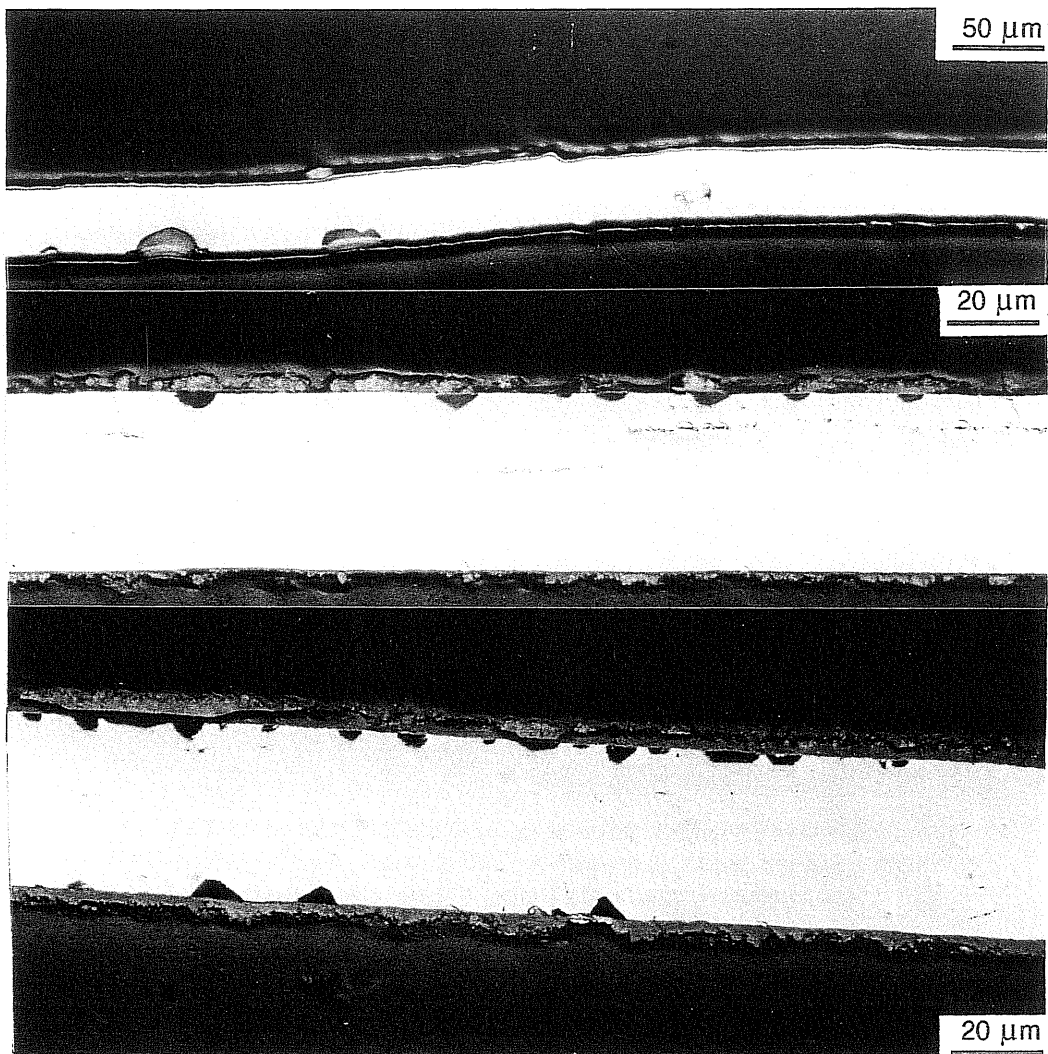


Fig. II.27 Echantillons oxydés. Porosités sous les couches d'oxyde.

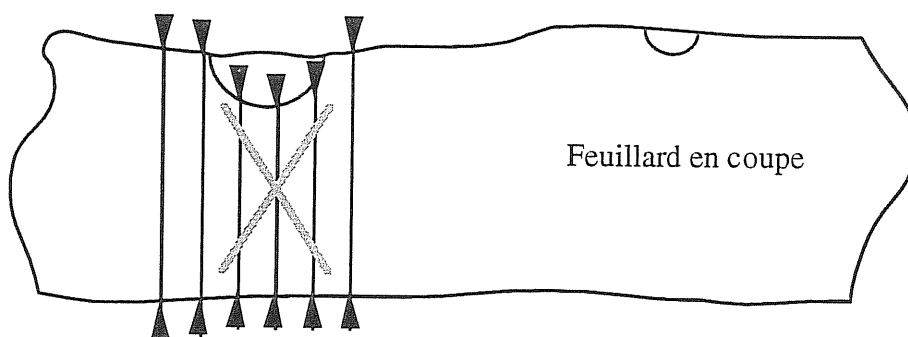


Fig. II.28 La mesure de l'épaisseur s'effectue par analyse d'images en balayant à intervalles les champs obtenus en microscopie optique. Les zones contenant des porosités sont ignorées (c'est à dire les zones avec des variations brusques et importantes de l'épaisseur).

Longueur Afin de mettre en évidence qualitativement l'effet d'éventuelles contraintes de croissance, nous avons soumis un support alvéolaire de petites dimensions ($D = 35 \text{ mm}$, $L = 72 \text{ mm}$) à un vieillissement isotherme à 1100°C . L'enroulement n'était pas brasé, simplement ligaturé par des fils de chromel pour éviter l'utilisation d'une coquille.

Après 80 h à 1100°C sous air, le substrat s'est **allongé** d'environ 3%. On peut constater que dans ce cas l'effet des contraintes de croissance isothermes sur le feuillard est significatif.

c) Hétérogénéités morphologiques

(i) Evolution de l'interface

Initialement l'interface est plane. Après un séjour prolongé à haute température (domaine de formation de l'alumine- α) on peut observer diverses irrégularités: Des marches, des ondulations (figure II.29 a-b, figure II.26). On peut voir des morphologies analogues sur du matériau de plus forte épaisseurs (matériau "massif", figure II.30).

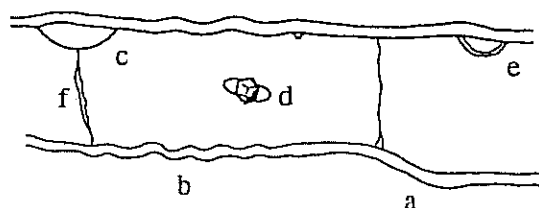


Fig. II.29 Morphologies d'interface oxyde-métal. a):Marche, b) Ondulations
c) Cavité sous la couche d'oxyde d) Condensation de lacunes sur une particule
e) cavité réoxydée, f) Joint de grain liseré de carbures

Sur un substrat massif, les conditions aux limites sont très restrictives: la déformation latérale doit être quasiment nulle, ce qui accentue les phénomènes que l'on vient de citer. En effet, pour accommoder d'éventuelles contraintes de croissance, la couche d'oxyde adopte les conformations les moins énergétiques, ce qui conduit en particulier aux plissements décrits par de nombreux auteurs (Wood et Stott 72,). Dans certains cas même, un plissement excessif conduit à un décollement de la couche, à l'origine de cavités lisses où l'oxydation se poursuit par diffusion surfacique ou par phase gazeuse. De telles morphologies impliquent à la fois:

— Un fluage significatif mais localisé du métal.

— Une viscoplasticité réelle ou apparente de l'oxyde. Par viscoplasticité réelle on entend une véritable déformation de la couche, nécessairement par fluage ou glissement intergranulaires (les températures usuelles étant trop basses pour la diffusion volumique dans l'alumine, (Lavaste 92). Nous sommes assez réticents à adopter cette hypothèse en raison de la géométrie colonnaire des grains qui ne favorise pas ce type de déformation.

Par viscoplasticité apparente on entend une déformation assistée par la formation d'oxyde neuf. De manière plus imagée, l'oxyde croît de manière à minimiser les contraintes en se formant prioritairement dans les zones en traction par exemple.

Il n'en reste pas moins que les joints de grain métalliques jouent un rôle particulier dans ces évolutions puisque souvent ils sont associés à des irrégularités de la surface. La principale difficulté pour analyser leur contribution est leur migration. Ainsi, certaines irrégularités de relief pourraient très bien être causées par des joints qui ont migré par la suite (figure II.32).

(ii) Fluctuations d'épaisseur

Des fluctuations marquées peuvent être observées sur des feuillets minces et vieillis (figure II.31). Après attaque on peut constater (figure II.31) que ces fluctuations d'épaisseur sont souvent liées à une déformation hétérogène des grains : Il est cependant difficile d'affirmer s'il s'agit d'une déformation uniforme du grain, ou semblable d'un grain à un autre (grains bombés) (figure II.33). Sachant que les échantillons sont libres de se déformer dans le four, on peut avancer diverses hypothèses :

- a) Attaque thermique des joints de grain du métal. Cette hypothèse est peu réaliste car aux températures considérées l'oxydation est le phénomène majeur en surface. Ainsi, il n'y a pas de profil d'équilibre puisque l'énergie de l'interface oxyde métal évolue (donc diminue) et les joints de grains sont mobiles ce qui ne laisse pas vraiment le temps à un état d'équilibre de se réaliser. Par contre, quand il ya décollement de la couche d'oxyde et formation d'une cavité, les grains métalliques sous le dôme d'alumine subissent une attaque thermique et adoptent une forme bombée (figure II.34). En cas de cyclage donc rupture du dôme et réoxydation immédiate, on peut alors hériter d'un tel relief.

- b) Croissance de la couche d'alumine. La couche d'oxyde modifie les mécanismes de déformation du feuillet en inhibant le glissement intergranulaire. Les seuls mécanismes possibles font intervenir des processus diffusionnels (fluage Herring-Nabarro ou Coble), nécessitant la formation de défauts ponctuels dans les puits de lacunes. De toutes manières (figure II.35), le processus de diffusion sera plus intense au voisinage des joints de grain, ce qui peut conduire à un profil "bombé", tout comme pour les grains métalliques mis à nu de la figure II.34.

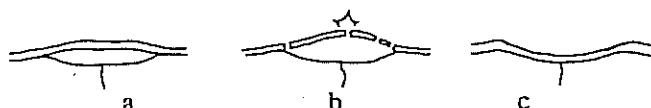


Fig. II.35 Génération de relief et écaillage. a) Décollement
b) Rupture de la couche au refroidissement c) réoxydation de la partie nue à chaud

Il est très probable que ce phénomène interagisse avec l'élimination des lacunes associées à la diffusion de l'aluminium que nous avons déjà évoqué. En effet, la capacité de l'interface oxyde métal à être un puits de lacunes peut dépendre de l'orientation du grain métallique.

- c) Effet de l'orientation du grain. Nous avons observé l'influence de l'orientation du grain sous-jacent sur l'état de la couche d'oxyde dans le cas d'un substrat "épais" pour un matériau semblable au FeCrAl étudié. Un examen de surface en microscopie à balayage montre un relief différent de grain à grain. Certaines zones présentent ainsi une couche assez fournie (figure II.36), d'autres (figure II.36 b) une couche très ténue et parfois craquelée ("oxide ridges").

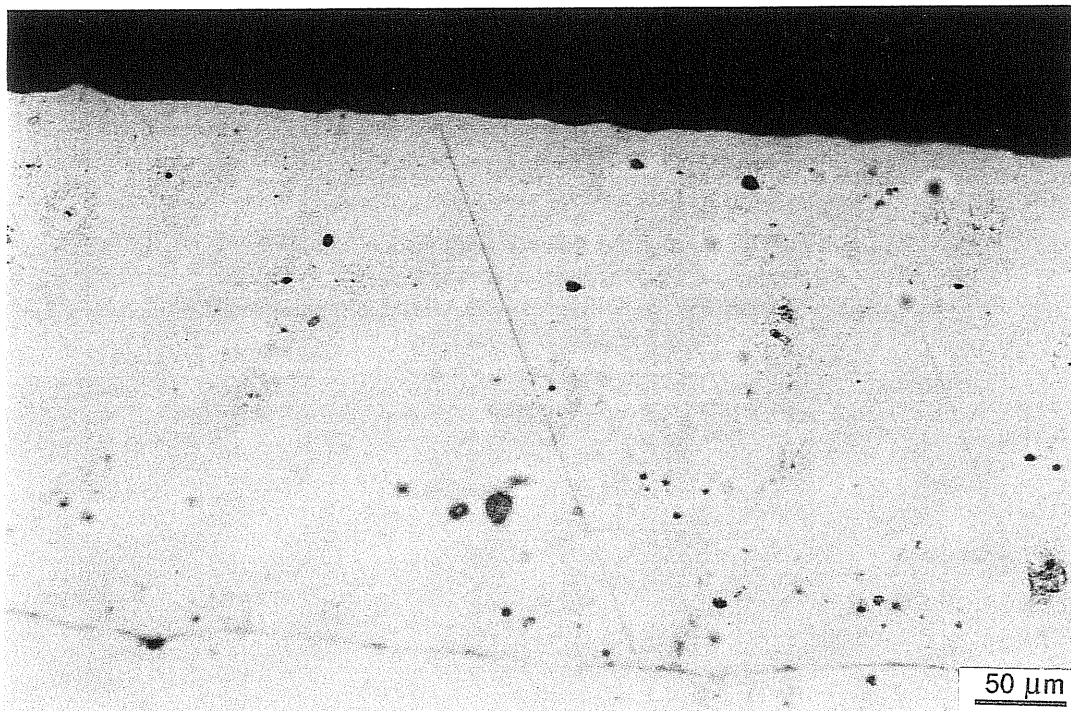


Fig. II.30 Déformations de croissance sur matériau "massif " (131h à 1100°C) sur la partie supérieure du cliché. Elles sont modérées pour cet alliage Fe20Cr5Al dopées en terres rares.

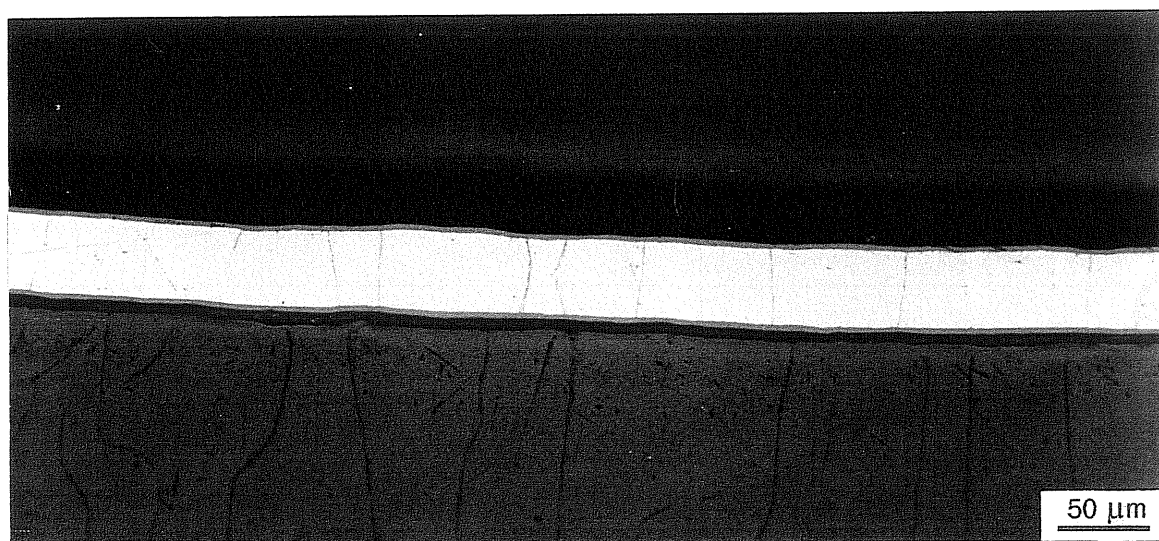


Fig. II.31 Corrélation entre fluctuations d'épaisseur et grains sous-jacents (microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée) pour un feillard mince en FeCrAl oxydé (1W1100). L'idéal est de regarder le cliché de manière rasante.

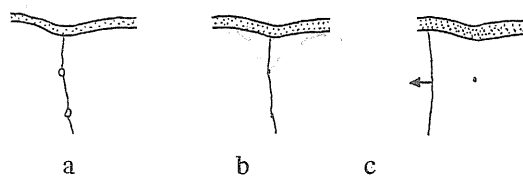


Fig. II.33 Génération de relief et migration de joint.
 a) Joint ancré par des précipités, création d'une dépression.
 b) Dissolution progressive des précipités. c) Echappement du joint
 On hérite d'une dépression.

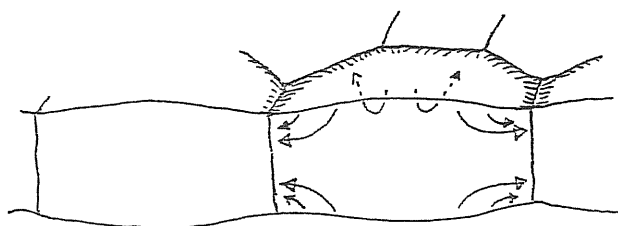


Fig. II.32 Morphologie possible de grains.

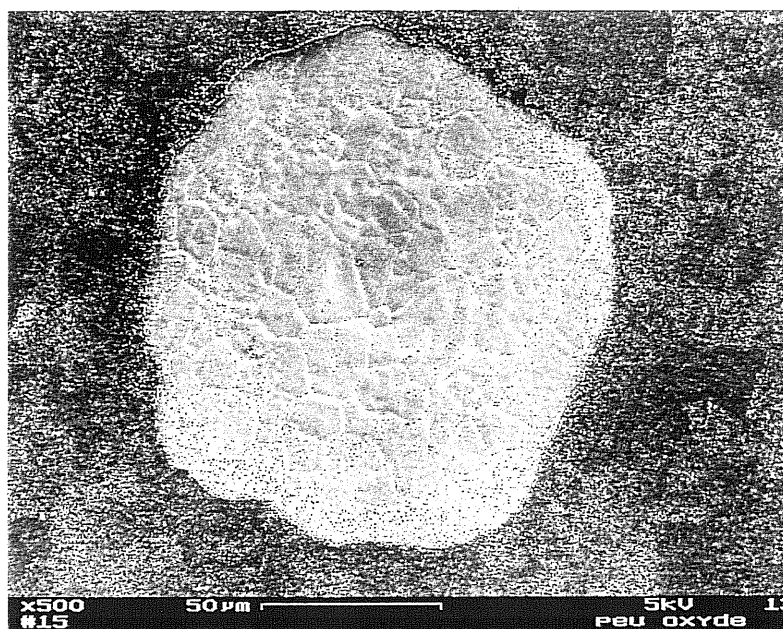


Fig. II.34 Vue en surface (MEB à effet de champ) d'un échantillon vieilli 6h à 900°C, sous air, après écaillage.
 On peut noter l'empreinte centrale circulaire issue de l'attaque thermique à haute température sous le dôme d'oxyde.

Il est donc très probable qu'au moins dans les stades initiaux (épaisseur d'oxyde inférieure à $0,5\ \mu\text{m}$), l'orientation cristalline joue à la fois sur les cinétiques, les morphologies et les contraintes de croissance. Néanmoins, nous n'avons pas de preuve expérimentale de ce phénomène que seule une étude sur monocristaux pourrait mettre en évidence.

• d) Contraintes au refroidissement. Lors du refroidissement, si la couche d'oxyde est épaisse (plus de $2\ \mu\text{m}$), les contraintes d'incompatibilité thermique sont telles que le feuillard va se déformer de manière irréversible, viscoplastiquement à chaud voire plastiquement à plus basse température (Cf Chap. IV). Le fait est que pour des contraintes suffisamment importantes la déformation implique le glissement (aidé ou non par la diffusion) de dislocations. Ainsi les grains les plus "favorablement" orientés vont se déformer plus que leurs voisins (figure II.37) moins favorablement orientés, d'où l'hétérogénéité des déformations observées : Les essais mécaniques effectués sur feuillets vieillis (traction, fluage chap. IV) ont ainsi mis en évidence de manière très claire l'hétérogénéité de la déformation plastique dans le feuillet de grain à grain, ce qui pourrait corroborer cette hypothèse.

L'alliage FeCrAl subit des transformations significatives après maintien isotherme à haute température comme le grossissement du grain ferritique à partir de 850°C associé à une redissolution des précipités. Néanmoins, dans le cas des feuillets minces, les transformations les plus significatives sont causées par l'oxydation, soit de manière directe par formation d'une couche d'alumine pouvant mesurer jusqu'à $4\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, soit de manière indirecte par modification de la composition de l'alliage — épuisement de la réserve d'aluminium — et récession du métal. Par observation microstructurale nous avons validé des relations simples liant les épaisseurs moyennes d'oxyde formé, de métal consommé avec la prise de masse et la teneur en aluminium résiduel dont la mesure fournit une évaluation quantitative du degré de vieillissement.

Toutefois, une observation plus fine des feuillets vieillis révèle également des porosités, surtout pour les échantillons oxydés à "basse température", ainsi que de nombreuses fluctuations de l'interface oxyde-métal, —plissements, marches, grains plus amincis que d'autres— pour les "hautes températures". Ces morphologies reflètent l'existence de contraintes internes dans le composite métal-oxyde pendant la croissance de l'oxyde, à chaud, mais aussi à l'issue du refroidissement jusqu'à l'ambiante et qui peuvent conduire à une instabilité dimensionnelle significative (quelques %) du matériau et pénalisante pour son utilisation industrielle. Une compréhension plus complète et une maîtrise pratique de ces phénomènes nécessite d'approfondir l'étude des mécanismes d'oxydation et de modéliser mécaniquement le composite oxyde-métal.

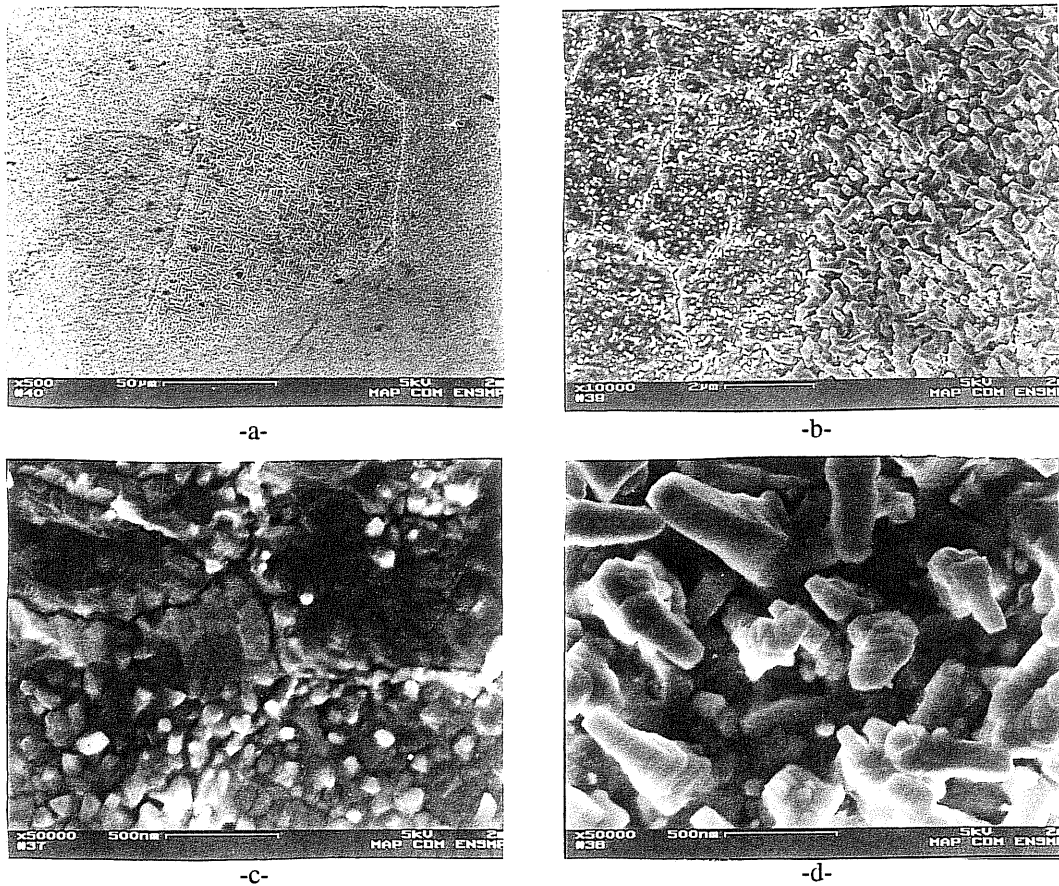


Fig. II.36 Effet d'orientation des grains sur les stades initiaux de l'oxydation. (Echantillon massif vieilli 1h à 1100°C sous air, microscopie électronique à balayage, électrons secondaires). On peut observer (a) des différences d'aspect de grain à grain. Ces dernières correspondent à des différences de morphologies de la couche d'oxyde (b, c, d).

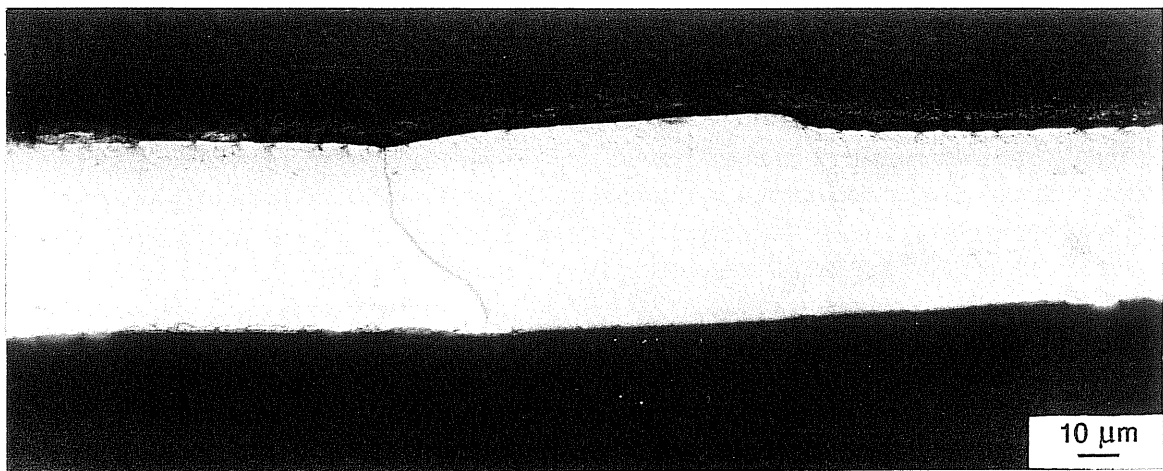


Fig. II.37 Echantillon préoxydé (Al résiduel = 4,5%, $\epsilon_{\text{total}} \approx 5\%$) fracturé: Corrélation entre l'hétérogénéité de l'endommagement de la couche d'oxyde et la déformation du grain sous-jacent. Le grain central, peu déformé est entouré d'une couche d'alumine non endommagée.

II.3 OXYDATION SOUS AIR

Rappels

Nous avons déjà beaucoup parlé de l'oxydation : Dans le chapitre II.1, nous avons rappelé l'effet des divers éléments d'alliage sur la tenue à l'oxydation et dans le chapitre II.2 nous avons décrit les couches d'oxydes se formant à haute température (950 à 1100°C) sous air, identifiées comme étant de l'alumine- α en couche compacte et protectrice. Toutefois, à plus basse température (850°C, 900°C), nous avons constaté la formation d'une couche épaisse de morphologie très irrégulière que nous n'avons pu identifier.

La littérature (Prescott et Graham 92, Béranger 93) décrit la variation des morphologies et types cristallographiques d'alumines formées avec la température et des facteurs extrinsèques tels que l'hygrométrie. La variété stable à haute température est l'alumine- α de structure rhomboédrique : Les anions forment un réseau hexagonal compact alors que les cations occupent deux-tiers des sites octaédriques. On peut toutefois observer d'autres variétés allotropiques sur les alumino-formeurs : Les variétés γ , θ et δ qualifiées d'alumines de transition.

Après 24h d'oxydation sous air et à partir de 1000°C, seule l'alumine- α est présente (Béranger *et al* 93) sous forme de grains équiaxes. A 950°C, un mélange d'alumines α et θ est observé alors qu'à 900°C et 850°C seule l'alumine θ est présente, sous forme de "roses des sables". L'alumine γ ne se forme que de manière très transitoire (quelques minutes) et disparaît au profit de θ , puis α . La corrélation entre morphologie et structure n'est toutefois pas montrée de manière formelle.

Par ailleurs, ces auteurs ont examiné l'effet de la pression de vapeur d'eau. Il est connu que les alumines de transition peuvent se former de manière transitoire par déshydratation à l'air d'alumines hydratées ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) De fait la pression de vapeur d'eau joue un rôle considérable sur les cinétiques et les morphologies d'oxydes formés. L'humidité accélère d'abord les cinétiques puis à partir d'une pression partielle critique les ralentit en promouvant la formation d'alumine- α (figure II.38).

Ce résultat suggère aussi une corrélation morphologie-cinétique: l'alumine- α ralentit les cinétiques d'oxydation alors qu'en raison de leur structure et de leur morphologie, les alumines de transition croissent plus vite.

Les données fournies par la littérature sont nombreuses et en apparence suffisantes pour décrire le processus d'oxydation (mécanismes, morphologie et nature des oxydes formés, cinétiques). Cependant, quand nous avons essayé de reproduire expérimentalement ces résultats (surtout pour la réalisation d'éprouvettes vieilles), nous avons rencontré un certain nombre de difficultés: non reproductibilité des traitements d'oxydation, dispersion des prises de masse.

De plus, nous avons souligné la sensibilité du comportement à l'oxydation des aluminoformeurs à leur composition exacte; or l'alliage étudié par Béranger *et al* était effectivement un FeCrAl dopé au mischmétal (200 ppm Ce, 100 ppm La), mais de teneur en carbone "élevée" (250 ppm contre 50) nécessitant une stabilisation au zirconium (2300 ppm) dont on sait (Pandey *et al* 84) qu'il est actif dans le processus d'oxydation. Ce sont autant d'éléments qui rendent difficile l'utilisation des données bibliographiques.

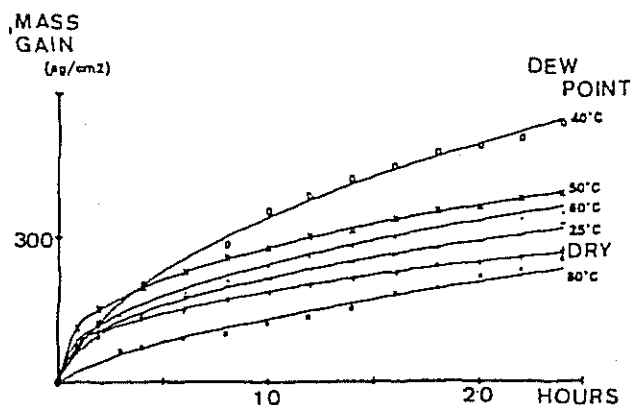


Fig. II.38 Influence de la pression de vapeur d'eau (ou du point de rosée) sur les cinétiques d'oxydation d'un alliage FeCrAl dopé avec Ce, La et Zr (D'après Boualam, Béranger *et al* 93).

Pourtant, une meilleure compréhension des mécanismes d'oxydation du feuillard étudié ici pourrait contribuer à expliquer les transformations (variations dimensionnelles, morphologie de l'interface oxyde-métal, porosités) qu'il subit à haute température.

Nous avons donc décidé d'examiner sur la nuance étudiée le comportement à l'oxydation afin de déterminer les cinétiques, les morphologies d'oxyde formées, les mécanismes ainsi que l'effet de certains facteurs extrinsèques qui nous ont généré.

II.3.1. Techniques expérimentales

Pour une observation rapide des couches d'oxyde nous avons principalement utilisé la microscopie à balayage (MEB) — examen de surface ou de zones fracturées (éprouvettes vieilles tractionnées) —.

Pour une observation plus détaillée nous avons utilisé une technique expérimentale plus lourde et plus délicate permettant l'observation en coupe transverse au MET de l'interface oxyde-métal sur feuillards minces. Voici le détail des techniques employées.

Deux types de lames minces ont été réalisés :

— Lames pour l'observation de l'oxyde dans son plan.

Un feuillard oxydé est préalablement poli mécaniquement sur une face pour y ôter la couche d'alumine. La lame d'un diamètre d'environ 3 mm est obtenue par découpe à l'emporte-pièce. Un amincissement électrolytique est réalisé sur la face non oxydée jusqu'à amincissement (ou perforation) final du métal. La préparation de la lame s'achève par amincissement ionique (ions Ar^+) sous incidence rasante.

— Lames pour l'observation en coupe transverse.

La préparation est plus complexe et aussi délicate. Le problème majeur vient de l'épaisseur très réduite du feuillard. Le principe de la technique mise au point avec la collaboration de Mme Régine Molins réside dans l'assemblage simultané de plusieurs feuillards (figure II.41). Il faut néanmoins posséder pour chaque lame un grand nombre de feuillards dans le même état d'oxydation, ce qui nécessite une étape de préparation préalable à l'oxydation.

(a) Etape préliminaire

Nous avons fait découper par électroérosion (afin d'éviter d'introduire trop de contraintes résiduelles dans le métal) un grand nombre de feuillards suivant une géométrie de "timbre-poste" (figure II.39). L'éprouvette ainsi pré-découpée est prête à être oxydée dans un four sous air synthétique.

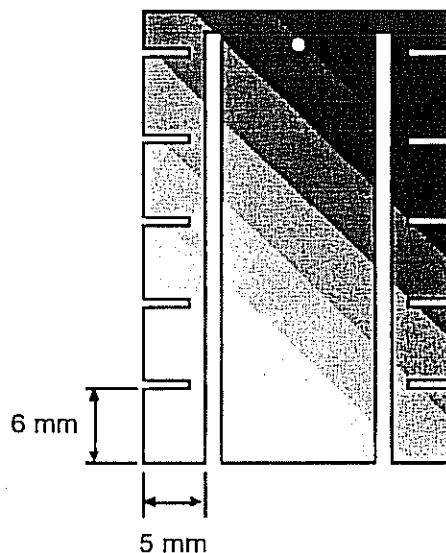


Fig. II.39 Prédécoupe des feuillards avant oxydation

Une fois oxydée, on détache une bande de 5 petits feuillets, que l'on encolle avec une colle à jauges Vishay MB610. Les feuillets sont pliés en accordéon puis collés sous pression et à chaud, formant une petite plaque d'environ 6x5x0.25 mm. Chaque plaque contient ainsi 10 interfaces métal-oxyde. Ce dispositif permet d'éviter l'endommagement de la zone d'observation qu'aurait entraîné un pliage à froid du feuillard.

(b) 1^{ère} étape : Mise en place des plaquettes

Nous avons fait usiner une tige en alliage 718 suivant le schéma de la figure II.40. Une extrémité de la tige est usinée à 3 mm de diamètre, puis fendue afin de permettre l'insertion des plaquettes oxydées. L'autre extrémité, de diamètre plus élevé, sert de prise pour la découpe des lames. On insère alors dans la fente l'assemblage de plaquettes collées que l'on immerge avec la résine Caldofox dopée avec une poudre d'alumine afin d'en augmenter la dureté. L'ensemble est polymérisé à chaud (80°C).

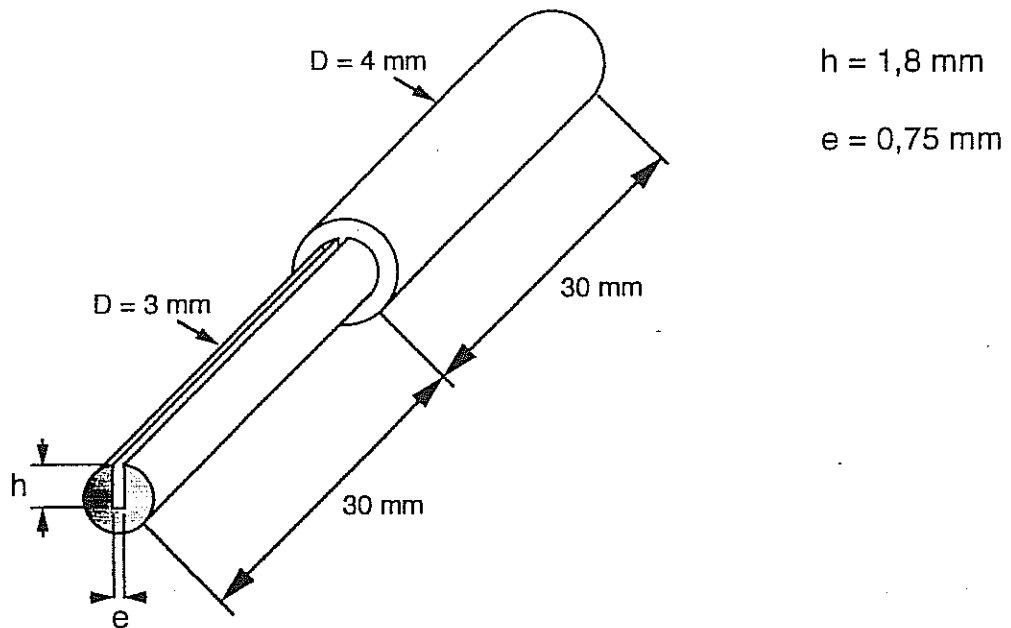
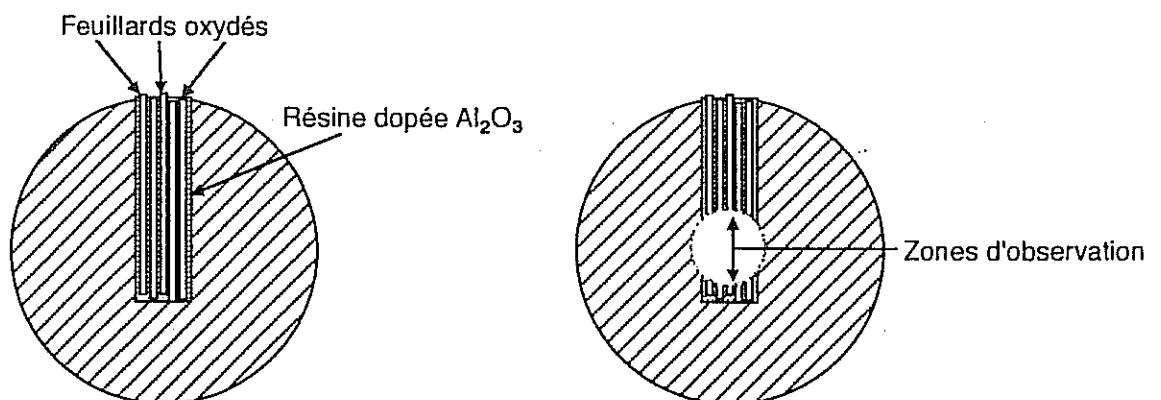


Fig. II.40 Plan du barreau entaillé pour réalisation des lames minces.

(c) 2^{ème} étape : Réalisation des lames

Des disques d'environ $0,2 \text{ mm}$ d'épaisseur sont tronçonnés dans le tube décrit précédemment. Ces disques sont amincis mécaniquement au papier 1200 jusqu'à une épaisseur d'environ $60 \mu\text{m}$. Sur une face, un polissage fin à la silice colloïdale est opéré, l'autre face étant amincie par meulage concave jusqu'à obtenir en son centre une épaisseur de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Un polissage soigné avec une fine suspension d'alumine termine la préparation de cette face.



Vue en coupe de la lame avant abrasion

Fig. II.41 Principe de réalisation des lames minces pour observation en coupe transverse.

L'amincissement final se fait par bombardement ionique (ions Ar^+) sous faible incidence (10°) jusqu'à l'obtention d'un trou central. C'est autour de ce trou que se situent les zones d'observation, interfaces métal-oxyde et couches d'oxydes.

II.3.2 Cinétique

II.3.2.1 Rôle des facteurs extrinsèques

Lors des vieillissements artificiels effectués sur des éprouvettes de traction en FeCrAl mince nous avons observé une importante hétérogénéité du degré d'oxydation atteint, avant tout de manière visuelle : Certaines tôles sont encore un peu brillantes, d'autres sont totalement mates; nous avons confirmé l'impression visuelle par des dosages à la microsonde de Castaing. Pourtant ces feuillards sont restés pendant la même durée dans une enceinte baignée par le même gaz, à température homogène. Pour déterminer les facteurs qui causent ces variations nous avons réalisé des essais comparatifs. Pour diverses configurations expérimentales, nous avons ainsi mesuré les prises de masse correspondantes.

(a) Conditions d'échange

Les maintiens isothermes ont été effectués dans un four AET horizontal de grandes dimensions sous air, en convection naturelle. L'hygrométrie n'était pas contrôlée (air de laboratoire).

Divers montages ont été utilisés: Une nacelle en alumine horizontale (montage 1) ou un montage entre plaques (montage 2) de FeCrAl ondulé et pré-oxydé 24h à 1100°C (le choix d'un tel montage est justifié pour la réalisation d'éprouvettes d'essais mécaniques "vieillies"). Toutes les éprouvettes étaient dégraissées à l'acétone, pesées avant et après dans une microbalance Mettler de précision absolue 0,05 mg. On peut par ailleurs noter que pour des faibles épaisseurs d'oxyde, on observe de l'écaillage (figure II.42), (échantillons trempés à l'air). Ce dernier ne dépasse toutefois pas 10% de la surface totale du feuillard.

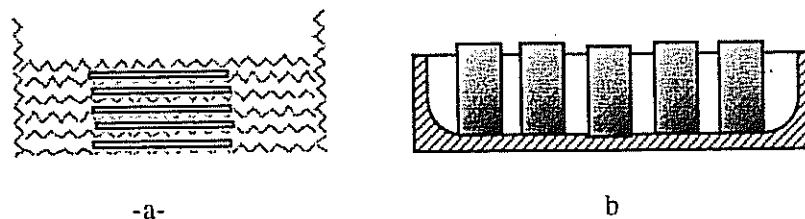


Fig II.42 -a- Montages d'oxydation. A gauche (a) le montage entre plaques de FeCrAl ondulé Herring-Bone préoxydé. A droite (b), les feuillards sont posés sur une nacelle en alumine.

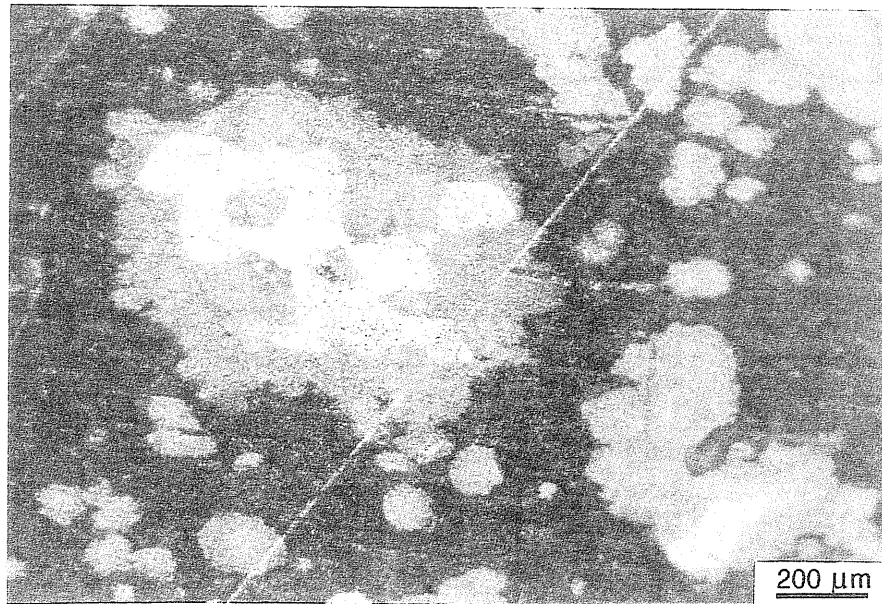


Fig II.42 -b- Cliché en microscopie optique d'une zone écaillée après préoxydation

Tests sur échantillons rectangulaires Pour les échantillons oxydés entre plaques, nous avons d'abord constaté une sensibilité des prises de masse relatives (qui équivalent aux prises de masse par unité de surface) à la taille des éprouvettes (éprouvettes "petites", p, "moyennes", M, et "grandes", G) et à leur position dans le montage (montage 2) (figure II.43). Par ailleurs, les prises de masse absolues sont nettement plus élevées que pour les échantillons dans la nacelle (montage 1). Dans les deux cas, on a une forte dispersion.

Nous avons analysé ce problème lors de l'étude de la réalisation d'éprouvettes d'essais mécaniques vieilles (Cf Chap.III.1) et montré l'influence de la convection naturelle sur les échanges gazeux à la surface des feuillets : Les éprouvettes horizontales ne s'oxydent pas de la même manière sur leurs deux faces et les éprouvettes verticales présentent des fronts d'oxydation marqués. Ces effets d'écoulement sont d'autant plus complexes que le montage d'oxydation est compliqué : ainsi la nacelle est beaucoup plus proche d'un montage "libre" que la zone confinée entre deux plaques.

(b) Rôle de l'état de surface

Ce dernier joue un rôle moins important dans l'absolu que les conditions d'échange mais contribue de manière indiscutable à la dispersion sur les prises de masse après vieillissement, et ce d'autant plus que les temps de séjour sont réduits et les éprouvettes de fortes dimensions: Le dégraissage à l'acétone est insuffisant. Nous avons opté pour un décapage à l'acide chlorhydrique dilué, qui élimine la dispersion, toutes choses égales par ailleurs (figure II.44). On peut également noter que nous n'avons jamais poli les feuillets, leur rugosité étant satisfaisante (Cf chap. II.2). Par contre, sur un échantillon massif, il est clair qu'une rugosité élevée est susceptible de jouer un rôle déterminant.

L'ensemble de ces facteurs diminue l'objectivité de l'analyse cinétique du vieillissement dans l'enceinte du four utilisé pour les traitements thermiques, d'autant plus que ces mesures seraient fractionnées.

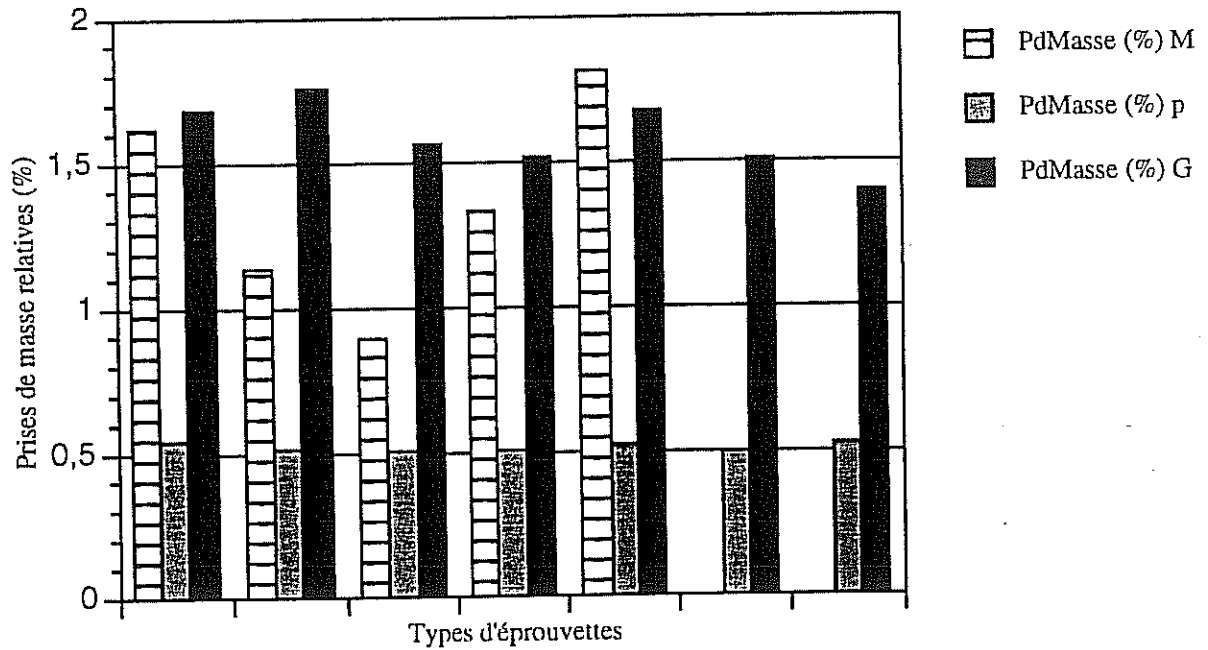


Fig. II.43 Effet de facteurs extrinsèques (montage, taille et position des éprouvettes) sur les prises de masse de feuillets FeCrAl (6h 950°C sous air). Les éprouvettes de grande taille (G) s'oxydent plus que les éprouvettes de taille moyenne (M). Les petites sont quand à elles dans la nacelle céramique. Leur prise de masse est nettement plus faible et moins dispersée.

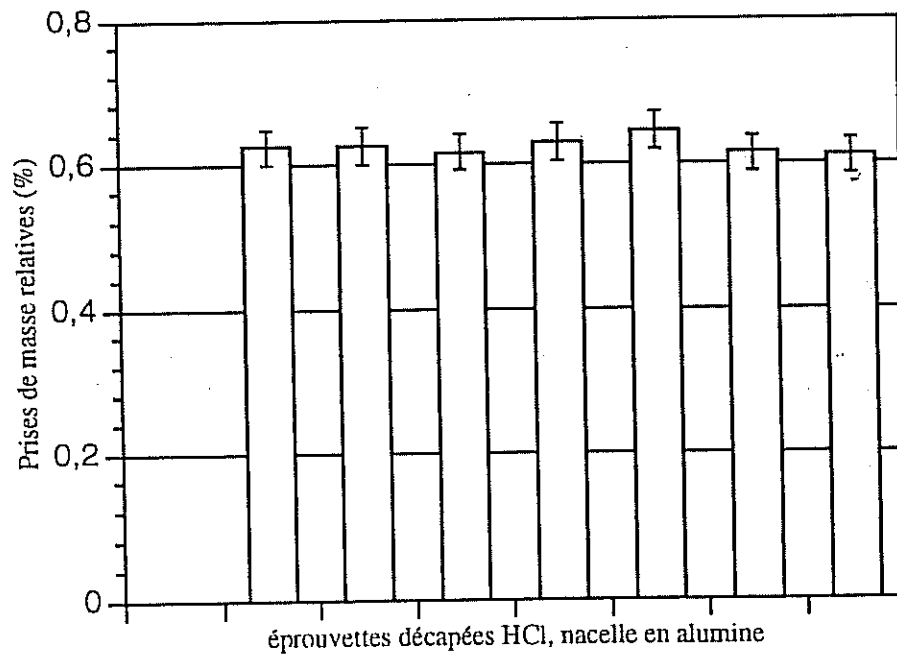


Fig. II.44 Réduction de la dispersion par décapage HCl dilué (pour le montage dans la nacelle en alumine) pour 6h à 950°C.

C'est pourquoi nous avons effectué des essais de thermogravimétrie classiques dans des conditions contrôlées. A titre indicatif, la figure II.45 représente les cinétiques de prise de masse à 1100°C comparées entre des échantillons disposés dans le four AET et ceux analysés en ATG. On peut constater que la différence est notable...

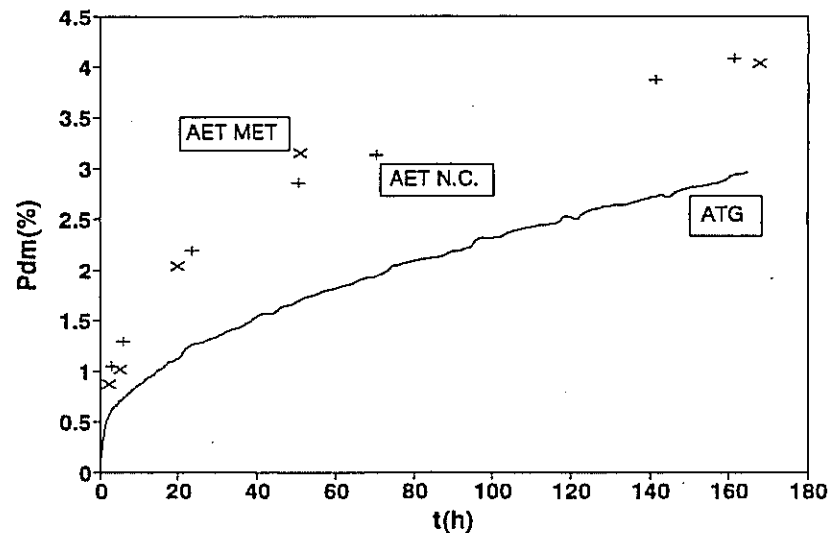


Fig. II.45 Cinétiques comparées entre l'enceinte AET et l'enceinte d'ATG à 1100°C. Les croix X correspondent aux échantillons vieillis dans l'AET destinés au MET (AET-MET), les + aux échantillons vieillis dans l'AET dans la nacelle céramique (AET-NC).

II.3.2.2 Analyse thermogravimétrique

Nous avons étudié la cinétique d'oxydation isotherme de l'alliage FeCrAl VDM IRE par analyse thermogravimétrique (ATG) entre 850 et 1100°C, pour des *durées de l'ordre de 170 h*.

Le dispositif expérimental était constitué d'une thermobalance Setaram, modèle Ugine-Reynaud, type B60 de sensibilité supérieure à 0,1mg. En raison du positionnement du dispositif nous n'avons pu éviter des fluctuations nyctémérales entraînant des perturbations d'autant plus marquées que la prise de masse était faible. Après lissage, ces fluctuations ne gênent pas la détermination des constantes paraboliques mais l'analyse fine des transitoires initiaux ne peut être défendue.

L'oxydation a été effectuée sous *air synthétique* (80% N₂, 20% O₂) sec avec un débit ascendant de 33 Nl/h, suffisamment faible pour que la poussée d'Archimède et la portance sur l'éprouvette soient négligeables mais suffisamment élevées pour imposer une *convection forcée*.

Les échantillons avaient une *géométrie polyédrique* (figure II.46) afin d'augmenter la surface (pour améliorer la précision) de matériau oxydé tout en ne perturbant pas l'écoulement gazeux.

L'ensemble était accroché à une tige de silice qui assurait la liaison avec la tête de la thermobalance. L'accrochage de l'éprouvette sur la tige était facilité par un fil de platine Pt soudé sur l'éprouvette. L'état de surface était *brut de laminage décapé* avec HCl pur dilué 20 fois.

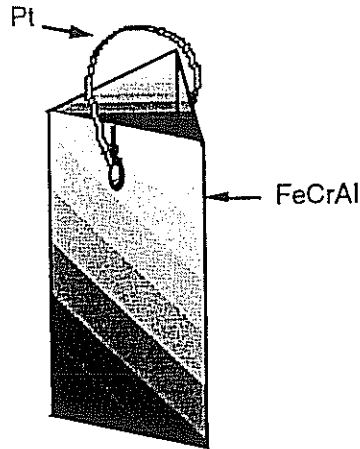


Fig. II.46 Géométrie polyédrique des échantillons d'ATG.

(a) Résultats

Nous avons représenté sur la figures II.47-a les prises de masse relatives pour toutes les températures testées. Ces prises de masses sont croissantes vis à vis du temps (pas d'écaillage significatif) mais on peut observer deux domaines de température : de 950°C à 1100°C, l'oxydation est parabolique et la prise de masse croît avec la température. Il n'en est pas de même à 900°C, température pour laquelle on peut distinguer deux régimes successifs (figure II.47-b). A 850°C on n'observe qu'un seul régime.

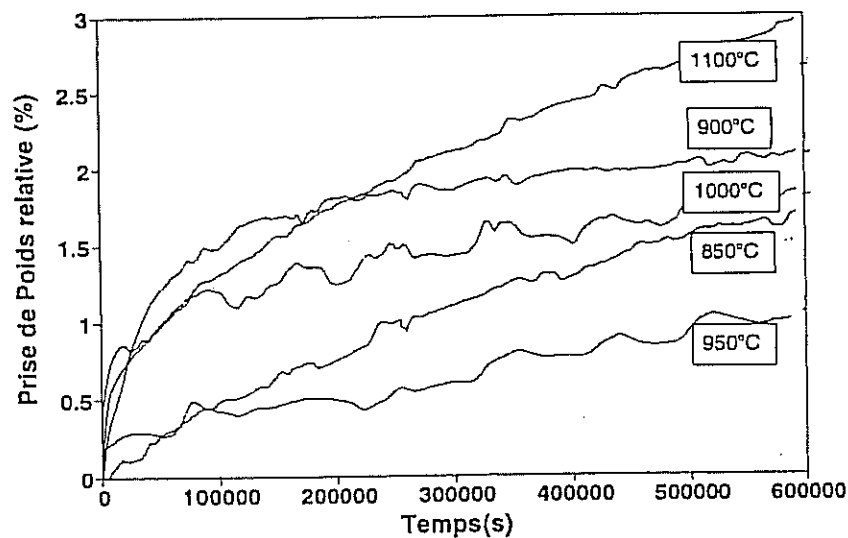


Fig. II.47-a Cinétiques d'oxydation d'un alliage FeCrAl sous air. Résultats bruts.

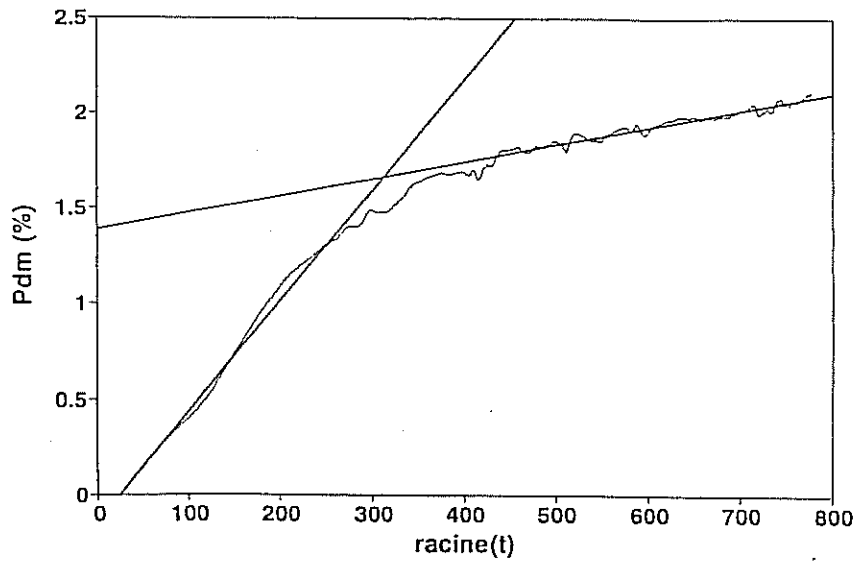


Fig. II.47-b Cinétiques d'oxydation d'un alliage FeCrAl sous air. Détermination des constantes d'oxydation paraboliques à 900°C.

(b) Analyse

(i) Méthode de détermination des constantes paraboliques

Nous avons supposé que les cinétiques d'oxydation étaient paraboliques entièrement ou par morceaux, avec d'éventuelles périodes transitoires. Cela sous-entend que la prise de masse est contrôlée par la diffusion d'une ou plusieurs espèces chimiques. On écrit donc :

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p t} \quad (II.11)$$

ou plus communément:

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_p t \quad (II.12)$$

Pour déterminer les k_p , constantes d'oxydation paraboliques, le choix de l'une ou l'autre représentation n'est pas sans conséquence quand on a des transitoires ou plusieurs régimes successifs. Pierragi (1986) a souligné ce problème certes simple mais pas anodin.

En effet, soit t^* l'instant auquel le changement de cinétique a lieu et Δm^* la prise de masse correspondante. On a :

$$t < t^* \quad \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 = k_{p1} t$$

$$t > t^* \quad \left(\frac{\Delta m}{S} - \frac{\Delta m^*}{S} \right)^2 = k_{p2} (t - t^*)$$

Si Δm^* reste constant pour $t > t^*$, cela signifie que la prise de masse initiale n'influe pas sur la cinétique finale. On peut montrer (Pieraggi 86) que dans ce cas il est préférable pour identifier k_1 et k_2 de dépouiller l'essai à l'aide de la relation:

$$\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t}) \quad (II.13)$$

Si le deuxième régime interagit avec le premier (ceci peut être le cas lors d'une transformation de phase d'un oxyde métastable en un nouvel oxyde ayant des propriétés de transport différentes), il faut alors plutôt utiliser pour l'identification:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = f(t) \quad (II.14)$$

Le choix de la méthode est important car l'erreur sur k_p peut être considérable.

En pratique on utilise plutôt les prises de masse relatives $\frac{\Delta m}{m}$ que l'on peut facilement relier à $\frac{\Delta m}{S}$.

On a en effet :

$$m = S \frac{\rho e_m}{2} \Rightarrow \frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho e_m}{2} \frac{\Delta m}{m} \quad (II.15)$$

ρ : masse volumique : $\rho = 7,2 \text{ g/cm}^3$

e_m : épaisseur de la tôle : $e_m = 45 \mu\text{m}$

S : Surface totale de l'échantillon.

Le facteur 2 est dû à la présence de deux faces. L'aire des bords est négligée. On a alors:

$$\frac{\Delta m}{S} = 16,2 \cdot \frac{\Delta m}{m} \text{ (mg/cm}^2\text{)}$$

(ii) Traitement des résultats

Les valeurs de k_p sont représentées sur le tableau II.4.

T (°C)	850	900	950	1000	1100
$k_{p1} \text{ (mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{)}$	1,64e-7	5,68e-7			
$k_{p2} \text{ (mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}\text{)}$		2,27e-8	5,00e-8	1,08e-7	4,00e-7

Tab.II.4 Constantes d'oxydation parabolique du FeCrAl en 45 μm d'épaisseur.

La constante k_{p1} est la constante parabolique correspondant à la phase d'oxydation initiale à 900°C et à 850°C.

Les k_{p2} correspondent à l'oxydation haute température ou longue durée. La constante k_{p2} à 900°C a été déterminée à partir de la relation II.11.

Sur le diagramme d'Arrhénius ($\ln(k_p) = f(T^{-1})$) (figure II.48-a) on peut observer deux branches :

— Une partie linéaire (branche basse) sur laquelle s'alignent parfaitement les constantes k_{p2} des températures 900 à 1100°C. Nous avons fait figurer deux valeurs pour k_{p2} à 900°C correspondant aux relations II.11 ou II.12. La valeur inférieure, notée B, correspondant à la méthode $\Delta m = f(\sqrt{t})$ (relation II.11) semble la plus pertinente, puisqu'elle s'aligne avec les valeurs de k_p pour les autres températures. L'énergie d'activation correspondant à cette branche est de 178 ± 20 kJmol⁻¹. On obtient alors :

$$k_p = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{RT}\right), \quad (II.16) \quad \text{avec } k_0 = 2,34 \text{ (mg/cm}^2\text{)}^2\text{s}^{-1}$$

— Une branche haute correspondant aux k_{p1} . Nous n'avons pas assez de points pour déterminer une énergie d'activation.

(iii) Comparaison avec la littérature

Sur le graphe II.48-b nous avons représenté nos résultats d'ATG avec ceux de Moulin *et al* (84) sur un Fe-Cr-Al dopé en Zr (0,136%) et ceux de Rybicki et Smialek (89) concernant un alliage binaire Ni-Al dopé au Zirconium.

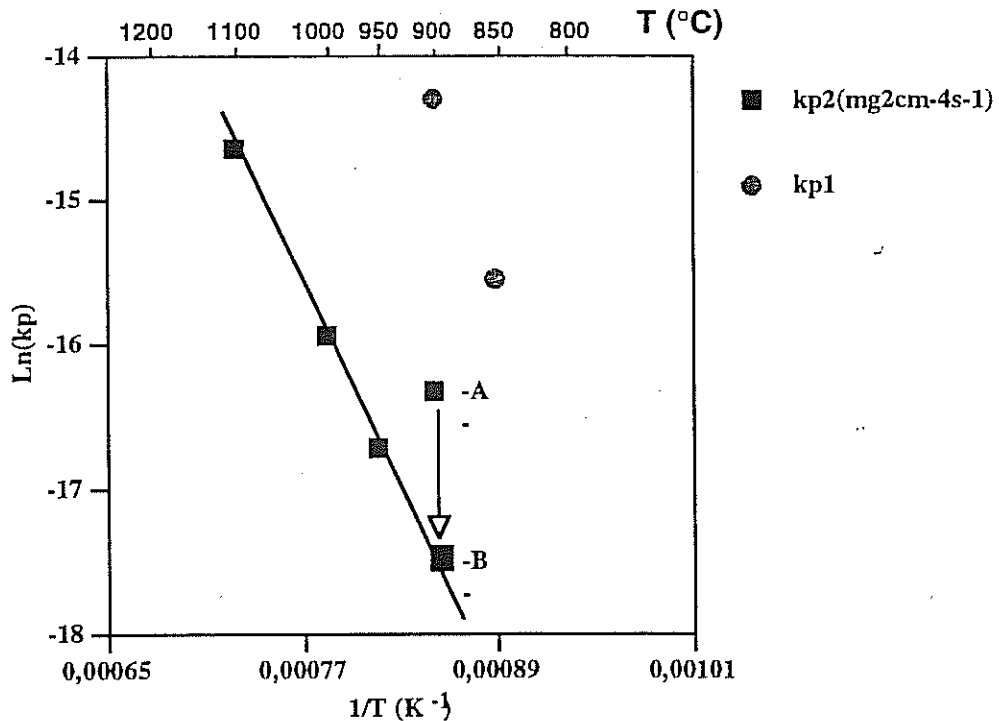


Fig. II.48 -a Diagramme d'Arrhénius relatif aux constantes de vitesse paraboliques d'un FeCrAl oxydé sous air sec. Les valeurs correspondant à 900°C ont été déterminées à partir des relations II.11 (A) ou II.12 (B).

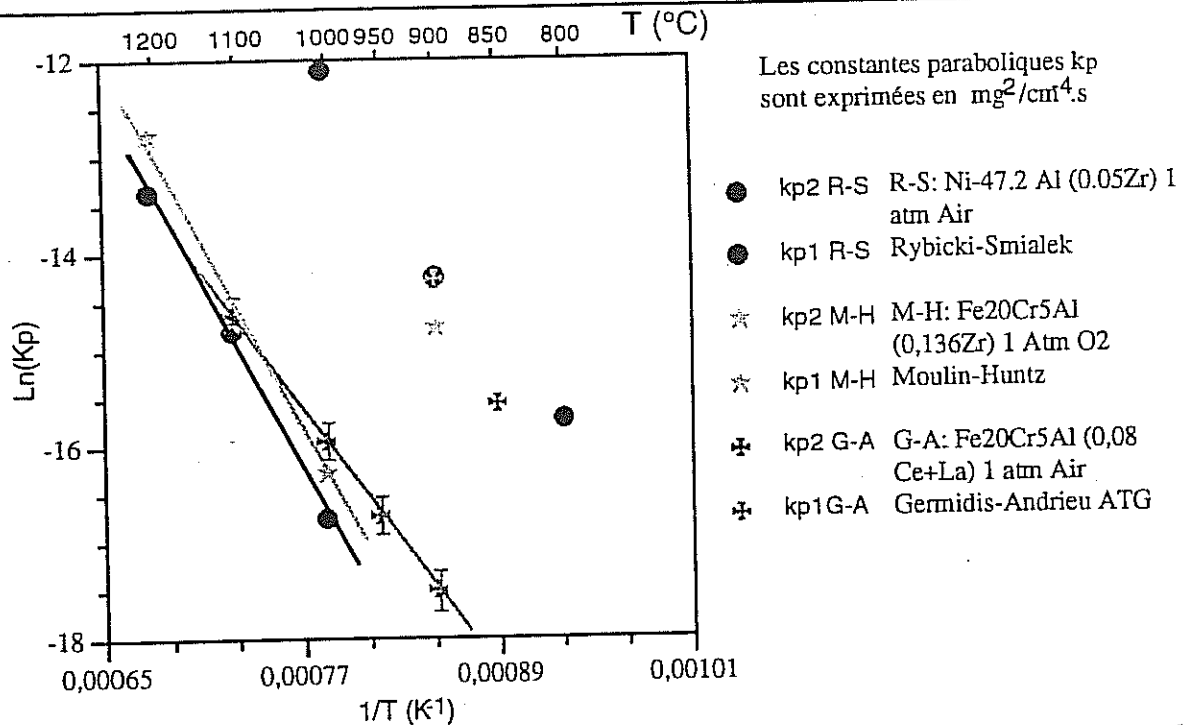


Fig. II.48 -b Diagramme d'Arrhénius pour 3 alliages aluminifères. On peut observer 2 branches dont la pente fournit des valeurs d'énergie d'activation.

Analogies : Tous ces alliages présentent la même anomalie à "basse" température : les cinétiques sont rapides et l'on observe deux domaines paraboliques vers 900°C. Dans le cas de l'alliage NiAl, les deux branches correspondent à deux types d'alumines, identifiées par diffraction aux rayons X : la branche inférieure est associée à l'alumine- α , la branche supérieure aux alumines de transition (whiskers d'alumine- θ). Ces whiskers sont analogues à ceux observés sur notre alliage Fe-Cr-Al.

L'alliage étudié par Moulin avait subi un traitement thermique de remise en solution des carbures à 1200°C (carbures de chrome, fer et zirconium). On peut noter que le même alliage non traité ne présentait pas d'anomalie à basse température (jusqu'à 900°C). Il est cependant possible que des essais à plus basse température aient révélé une accélération des prises de masse. L'élévation des prises de masse pour l'alliage traité est expliquée par la précipitation accélérée d'oxycarbures mais on peut déplorer que la présence d'alumines de transition n'ait été examinée.

Différences : Les énergies d'activation mesurée par ces auteurs voisines de 300 kJ/mol sont plus élevées que la nôtre (≈ 180 kJ/mol). Ces valeurs sont analogues aux énergies d'activation de la diffusion des ions O^{2-} dans l'alumine polycristalline. Pourtant, nos observations concordent (voir plus loin) pour suggérer une croissance anionique de la couche, donc pilotée par la diffusion des anions. En fait, la littérature à ce sujet est assez controversée. Sigler (1991) a aussi trouvé des énergies d'activation de l'ordre de 300 kJ/mol pour des alliages Fe-Cr-Al dopés au mischmetal mais ses mesures sont entachées d'incertitude car les prises de masse ont été mesurées en fractionné. Par contre Moulin et Ben Abderrazik ont étudié parallèlement à l'alliage "industriel" dopé au zirconium un FeCrAl de "haute pureté" dont les prises de masse étaient élevées et l'énergie d'activation plus faible, soit 210 ± 20 kJ/mol. Ils citent également une valeur de 212 kJ/mol pour un alliage Fe20Cr4Al0,1Y.

S'il est admis que l'énergie d'activation est associée aux mécanismes d'oxydation, il serait hasardeux de trop spéculer sur les valeurs expérimentales puisque des études approfondies comme celles de Huntz et Philibert (93) démontrent qu'en présence de terres rares on ne peut faire concorder les prévisions théoriques (basées sur la diffusion) des cinétiques d'oxydation avec les valeurs expérimentales.

De plus, on sait aujourd'hui que Zr joue un rôle actif dans l'oxydation en favorisant la nucléation et la croissance d'alumine- α , favorisant ainsi une croissance pleinement anionique. Cette modification des processus de transport explique peut-être les différences observées.

II.3.3 Morphologie et nature des oxydes formés

II.3.3.1 Observations en surface

Sur les figures II.49 a) à e) on peut observer la surface des échantillons étudiés en thermogravimétrie de 850°C à 1100°C. L'analogie entre cinétique et morphologie d'oxydes est indiscutable : A partir de 950°C jusqu'à 1100°C l'oxyde est constitué en surface de petits grains équiaxes (fig II.49-a, b). Grâce aux autres observations que nous avons effectuées, on peut affirmer que ces grains sont majoritairement constitués d'alumine- α .

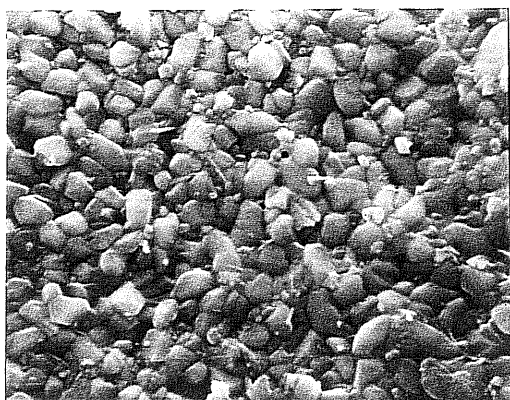


Fig.II.49 a) 168h 1100°C (G=10000)
Gros grains équiaxes

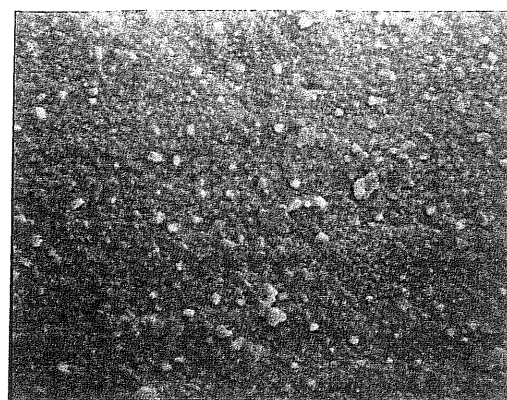


Fig. II.49 b) 168h 950°C (G=10000)
Petits grains équiaxes

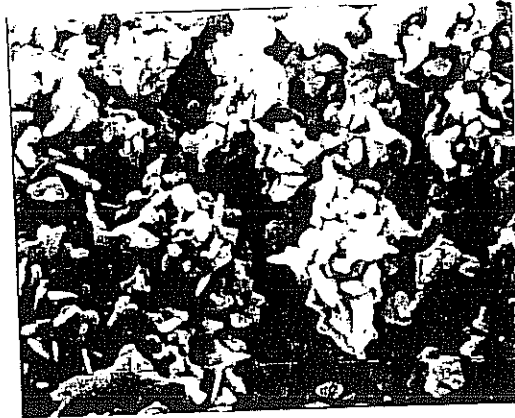


Fig.II.49 c) 168h 900°C (G=10000)
Lamelles (dégénérées) d'alumine.



Fig.II.49 c) 168h 850°C (G=2000)
Ilôts de whiskers sur une couche mince d'alumine.



Fig. II.49 d) 168h 850°C.(G=10000)
Gros plan sur les whiskers.

A 900°C, on observe après 168 h deux morphologies : Des *lamelles et bourgeons* (figure II.49 c) (qui pourraient être des lamelles dégénérées) ou plutôt de plaquettes sur un *substrat homogène* analogue à celui observé à 950°C.

A 850°C (figure II.49 -d, e), on observe essentiellement des *whiskers fins*, plutôt en bâtonnets qu'en roses des sables. Le *substrat sous-jacent* présente de petits grains équiaxes, très minoritaires en fraction massique.

Pour ces deux températures, nous avons remarqué que les plaquettes ou les whiskers étaient plus nombreuses sur la face interne du polyèdre servant d'éprouvette de thermogravimétrie que sur la face externe.

II.3.3.2 Observations en coupe

(a) Coupe dans le plan de l'oxyde

Cette analyse a porté sur un échantillon vieilli 150h à 1100°C. On peut observer (figure II.50) une population majoritaire de cristaux d'environ 0,4 μm de diamètre qui correspondent aux grains colonnaires de la fractographie. Ces cristaux ont été identifiés en diffraction électronique comme étant de l'alumine- α . Aucune porosité n'a pu être identifiée de manière indiscutable ni aucune phase autre que l'alumine.

(b) Coupe transverse

Les observations ont porté sur deux états de vieillissement du feuillard: Un vieillissement de 20 h à 1100°C, pour lequel on s'attend à n'observer que de l'alumine- α et un vieillissement de 60h à 900°C, pour lequel on s'attend à observer plusieurs types d'alumines.

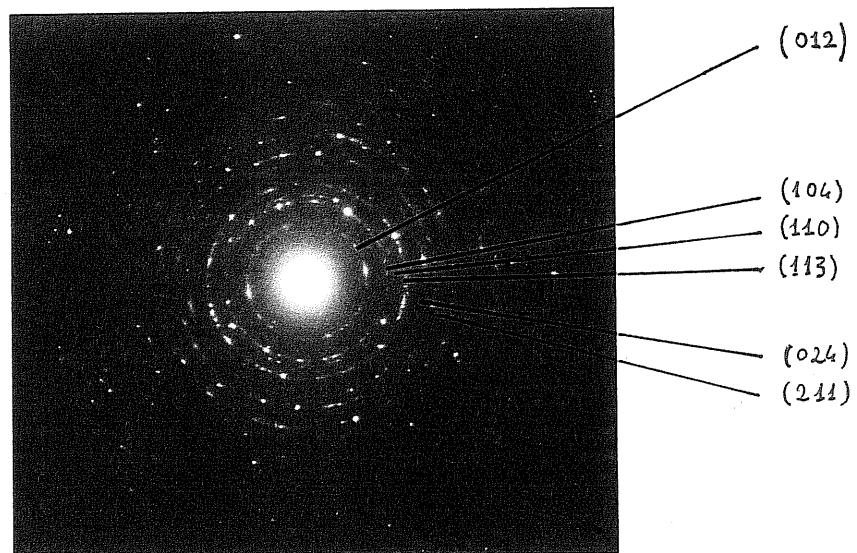
(i) Echantillon 20h 1100°C sous air

Morphologie Les coupes transverses (figure II.51) mettent clairement en évidence les gros grains colonnaires ainsi que les petits grains équiaxes qui semblent être le résultat des premiers stades de l'oxydation. Les clichés de diffraction électronique (figure II.52) confirment le fait que l'oxyde possède la structure cristallographique de l'alumine- α .

La zone de grains équiaxes est épaisse d'environ 0,2 μm . Dans la zone colonnaire, la densité de joints de grains diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'interface métal-oxyde. Cette dernière est par ailleurs très nette et facettée, ce qui suggérerait une orientation cristallographique du plan d'interface. Il n'y a cependant pas de relation d'épitaxie entre grains colonnaires et substrat métallique. La littérature (Prescott *et al* 92, Stringer 70) suggère que les relations d'épitaxie ne se manifestent qu'à toute petite échelle (0,1-0,2 μm), ce qui pourrait être le cas des petits grains équiaxes de la couche externe. Il n'est cependant pas possible en pratique de le prouver sur une telle coupe.



-a-



-b-

Fig. II.50 Observation en coupe ($G=69000$) dans le plan de l'oxyde des cristaux d'alumine- α (-a-) et cliché de diffraction électronique (-b-).

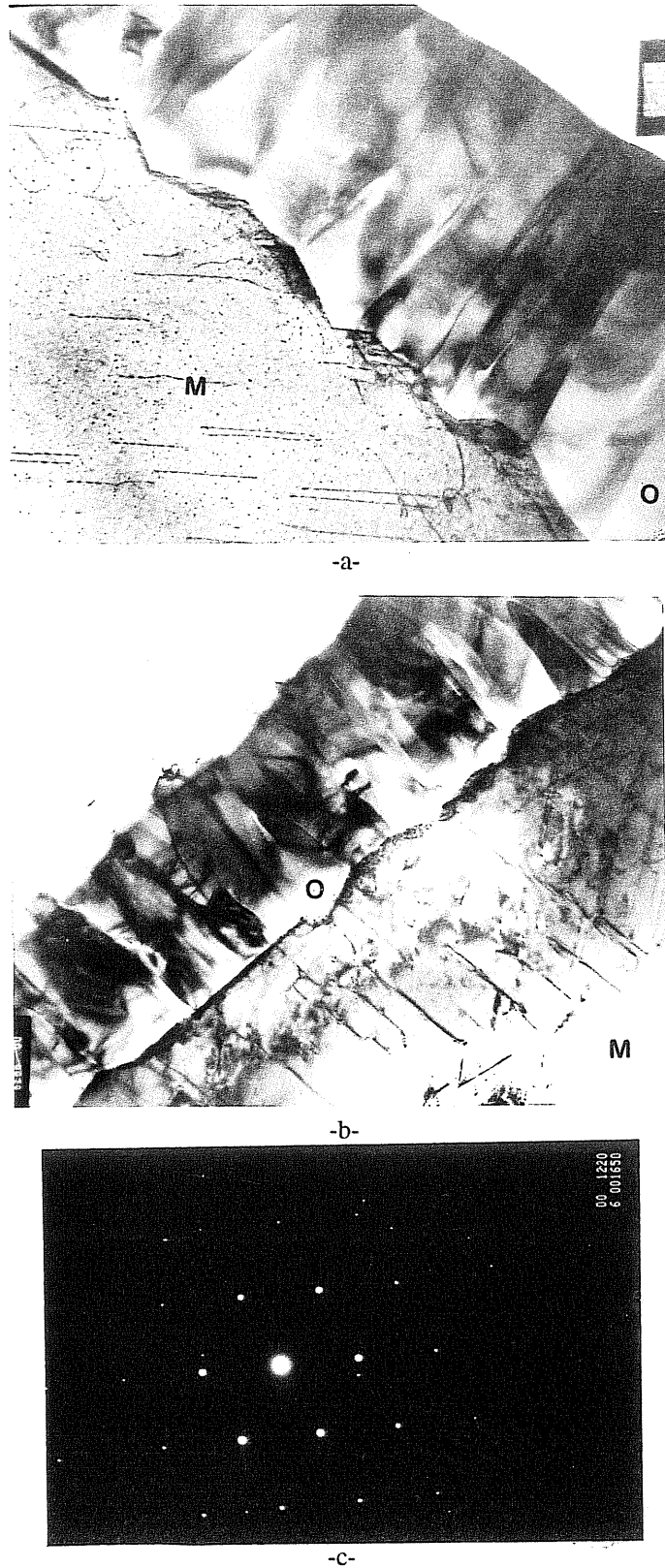


Fig. II.51 Observation en coupe transverse des cristaux d'alumine- α (-a, b-) ($G=21200$) et cliché de diffraction électronique (-c-). On peut observer le métal (M) et l'oxyde (O), en grains colonnaires vers l'interface oxyde-métal, équiaxes à l'extérieur. On remarquera aussi l'interface facettée et très nette entre oxyde et métal.

Analyse Nous avons effectué des analyses X ponctuelles et des profils de variation de concentration au sein même de la couche d'oxyde et du métal à l'oxyde.

Il faut rappeler qu'en raison de l'impossibilité technique que nous avons de doser les éléments légers et en particulier l'oxygène et le fait que nous n'avons pas pris en compte les corrections d'absorption pour chaque élément, les valeurs mesurées ne correspondent pas exactement aux teneurs réelles. En particulier, les teneurs en éléments légers sont sous-évaluées (on peut le voir pour Al et Si,) alors qu'elle sont surévaluées pour les éléments lourds (Ce, La).

Des analyses X ponctuelles avec une taille de sonde de quelques nanomètres et un temps de comptage de 300s ont été réalisées dans la couche d'oxyde. Ces analyses indiquent un net enrichissement surtout en cérium et quelquefois en lanthane dans les joints de grains de l'alumine- α , ces éléments n'étant pas détectés dans les grains de l'oxyde (Figure 53). Cela confirme les théories classiques sur l'action des terres rares vis à vis de l'oxydation à haute température (en particulier de Y), qui en se localisant aux joints de grain modifient les propriétés de transport et donc le processus d'oxydation de manière complexe, sans doute électronique. D'après la morphologie des grains, il est plus que probable que le processus de croissance soit anionique, la croissance des grains se faisant de l'extérieur vers l'intérieur, ce qui va également dans le sens des observations de la littérature.

Le fait de n'avoir pas trouvé de phase distincte (Cérine ou oxyde de lanthane) suggère par ailleurs une certaine solubilité de ces terres rares dans l'alumine, sans doute supérieure à l'Yttrium (Huntz-Philibert 93).

Les profils métal-oxyde (figure II.54) confirment l'absence de gradients de concentration significatifs et la quasi discontinuité entre métal et oxyde. Les teneurs en Cr et Fe dans l'oxyde sont toutefois loin d'être nulles : ces éléments sont probablement en substitution dans le réseau de l'alumine (la solubilité de Cr_2O_3 dans l'alumine est d'environ 10%).

Les terres rares sont présentes en solution solide dans le métal et disparaissent dans l'oxyde sauf aux joints de grains comme observé précédemment. Par ailleurs des analyses X ponctuelles semblent indiquer un enrichissement proche de l'interface, côté métal. Le silicium est quand à lui totalement absent de l'oxyde.

(ii) Echantillon 60h 900°C sous air

Morphologie L'échantillon a été oxydé dans des conditions dont on suppose qu'elles conduisent à la formation d'une couche duplex (d'après les observations au MEB et l'étude cinétique). Deux couches ont en effet été mises en évidence à la surface de l'alliage (figure II.55 -a-).

— Une couche intermédiaire constituée de petits grains équiaxes d'alumine- α , d'une épaisseur d'environ 500 nm (figure II.55 a).

— Une couche externe constituée de whiskers d'alumine- γ . Cette alumine est mise en évidence sur les clichés de diffraction électronique orientés selon $\langle 001 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ (figure II.55 -b-). Sur le réseau bien identifié de l'alumine- γ , de structure cubique, se superpose un réseau plus fin. Ces spots de diffraction plus fins et plus rapprochés correspondent à une maille élémentaire plus grande que celle de l'alumine- γ . Ceci peut définir une mise en ordre des sites vacants de la structure spinelle et donner une maille quadratique dont les paramètres sont multiples de ceux de γ . Toutefois, une similitude

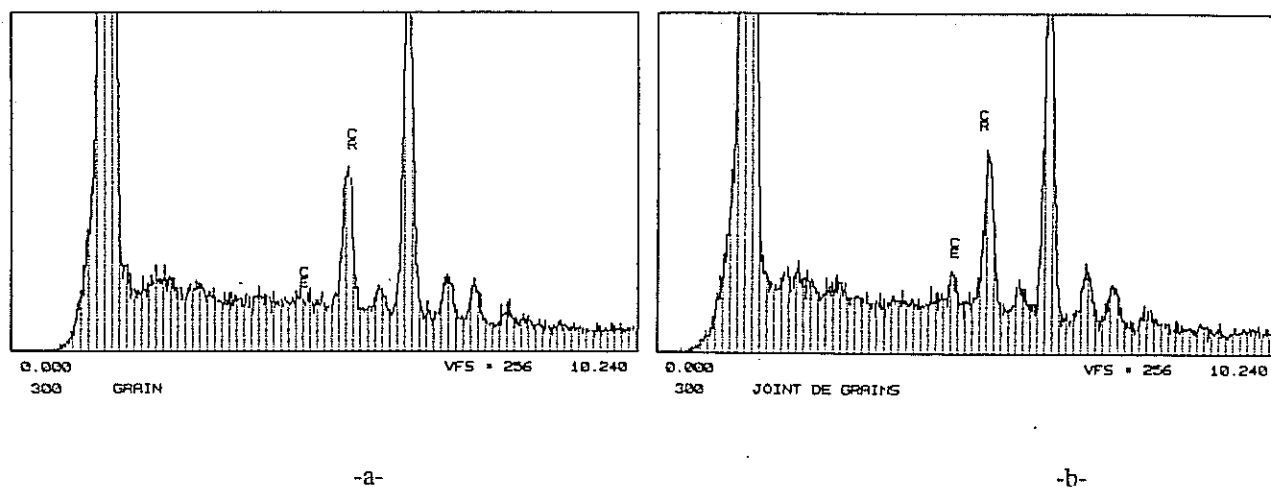


Fig. II.53 : Analyses X ponctuelles. Grain de l'alumine- α (-a-), joint de grain de l'alumine- α (-b-). Léger enrichissement en cérium du joint.

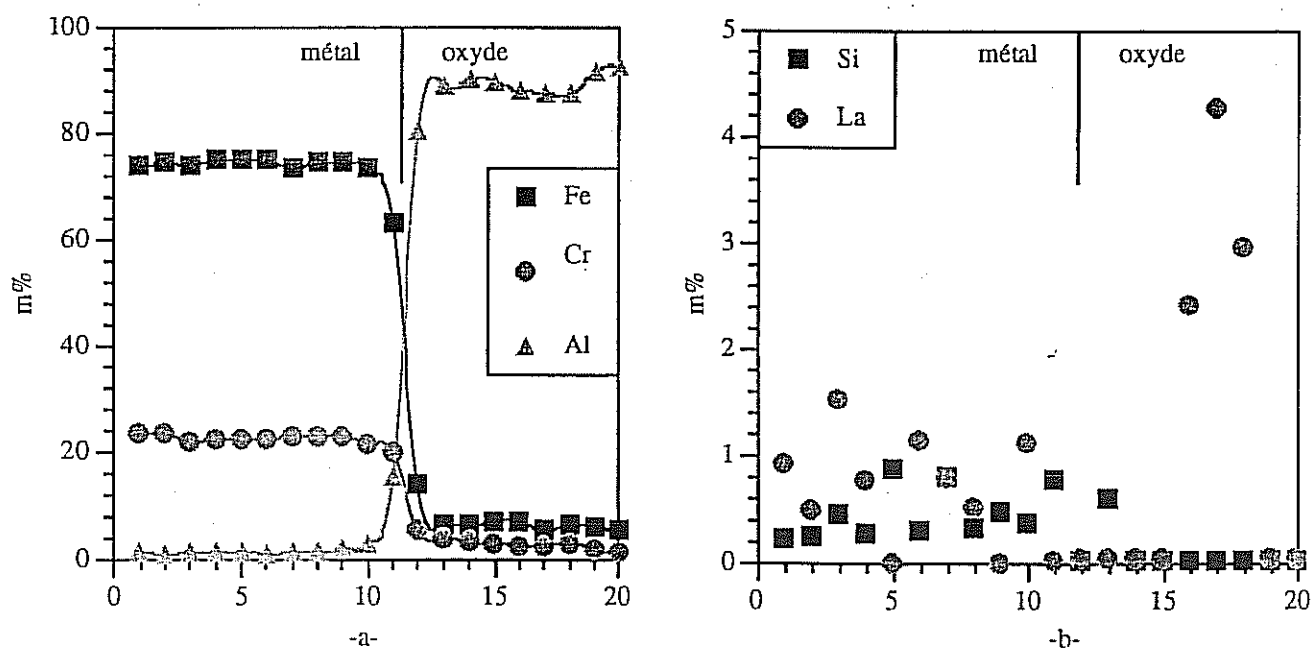
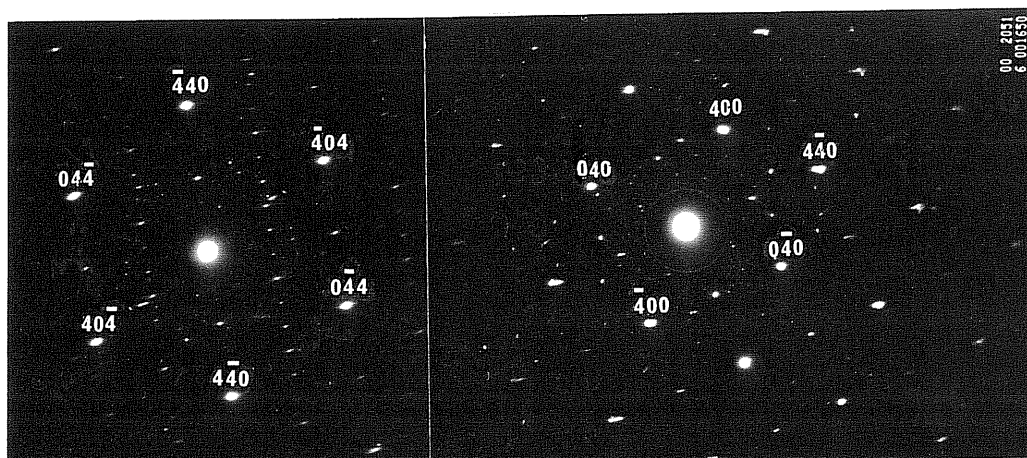


Fig. II.54 : Profil de variation des concentrations à la traversée métal-oxyde. La distance totale traversée est de 0,3 μm . En abscisse figurent les numéros des pointés. A gauche on a la répartition en Fe Cr et Al, à droite en Si et La. Le silicium présent à des teneurs moyennes de l'ordre de 0,5% est totalement absent de la couche d'oxyde. Le lanthane, présent de manière diffuse dans le métal ségrège dans certaines zones de l'oxyde.



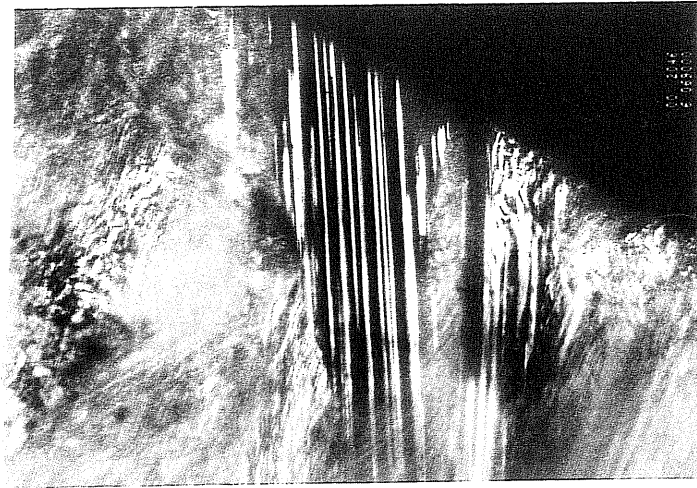
Fig. II.55-a-: Observation en coupe transverse de la couche formée à 900°C (-a-). On peut identifier, de gauche à droite, le métal (M), la sous-couche d'alumine- α (α) et des lamelles d'alumine de transition (γ) séparées de la sous-couche précédente par quelques porosités (G=30600).



$\langle 111 \rangle \gamma$

$\langle 001 \rangle \gamma$

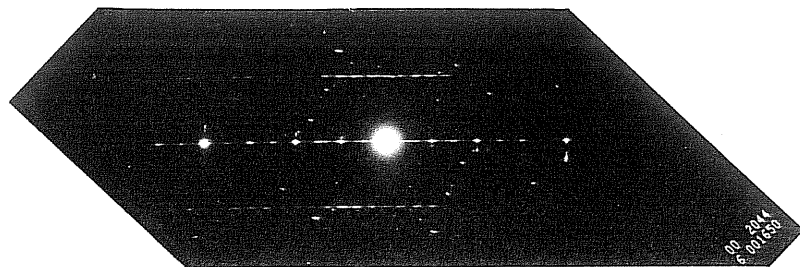
Fig. II.55 -b, c-: Clichés de diffraction électronique de l'alumine- γ .



-c-



-d-



-e-

Fig. II.55 c,d,e: Observation en coupe transverse des lamelles d'alumine- γ en fond clair et fond noir (-c, d-) $G=69000$, et cliché de diffraction électronique (-e-).

exacte avec la structure δ identifiée par Smialek ne paraît pas s'appliquer. Cette structure ordonnée correspond aux aiguilles mises en évidence sur le fond noir de la figure II.55 -d-. Les clichés de diffraction (figure II.55 -e-) confirment le fait que les lamelles sont constituées d'alumine- γ et la sous-couche d'alumine- α .

Par ailleurs des porosités ont été observées entre les plaquettes et la sous-couche. Cette observation est à rapprocher des résultats de Peters et Grabke (84) qui affirment que la transformation γ - α s'opère entre γ et l'alliage. Quand on sait que cette transformation s'accompagne d'une contraction volumique de 14%, la présence de porosités peut être justifiée.

Analyse Nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence de ségrégations d'éléments actifs.

II.3.4 Synthèse

Nos résultats expérimentaux confirment et confortent dans l'ensemble les données bibliographiques mais permettent aussi de jeter un regard critique sur des modes opératoire d'analyse de prises de masse dans les gammes de température intermédiaires (900-950°C), typiquement celles des traitements de préoxydation ou d'utilisation conventionnelle des catalyseurs.

(a) Cinétiques-morphologies-cristallographie

L'accélération des prises de masse observées à 850°C et 900°C peut être attribuée à la formation d'alumines de transition (θ ou γ) dont la structure cristalline (sites cationiques vacants) et la morphologie (grande aire d'échange avec l'environnement) autorisent une croissance rapide, probablement par voie cationique.

Néanmoins, ces alumines sont instables au-dessus d'environ 850°C. Il est donc prévisible qu'à 900°C on finisse par former de l'alumine- α . Les observations effectuées ne permettent cependant pas de dire si l'alumine- α obtenue résulte de la transformation allotropique des alumines de transition initiales ou plutôt d'une croissance intrinsèque. Ces deux processus peuvent donc être simultanés ou successifs, comme dans le cas de NiAl (Rybicki et Smialek 89).

L'observation en coupe transverse, en révélant des porosités entre α et γ suggère une transformation progressive. Néanmoins ce résultat contredirait la présence d'îlots distincts de whiskers en surface et le fait que le k_{p2} le plus pertinent corresponde à la courbe $\Delta m = f(\sqrt{t})$. On peut alors admettre qu'il y a bien transformation de phase mais que cela n'influe pratiquement pas sur la cinétique.

A 850°C, la température n'est plus suffisamment élevée pour transformer ou favoriser la croissance de α et l'oxyde est uniquement constitué d'alumines de transition.

A plus haute température (à partir de 950°C inclus) on observe exclusivement des grains équiaxes d'alumine- α . L'observation en coupe transverse permet de distinguer deux zones: une couche externe formée de petits grains (0,2 μm d'épaisseur environ) puis une zone interne formée de grains colonnaires dont le diamètre augmente au fur et à mesure que l'on se rapproche du métal. Cette morphologie est cohérente avec un mécanisme de croissance anionique par diffusion intergranulaire de O^{2-} (Graham *et al* 92 p 239). Pourtant, l'énergie d'activation du processus d'oxydation est bien

inférieure à celle de la diffusion de O^{2-} dans l'alumine polycristalline, suggérant d'autres court-circuits de diffusion.

(b) Effet des facteurs extrinsèques

A partir de cette synthèse on peut reconsidérer les problèmes de dispersion liés aux effets extrinsèques que nous avons traités en début de chapitre. La figure II.56 montre les courbes $\Delta m = f(\sqrt{t})$ à 950°C pour une série d'éprouvettes disposées dans le montage entre plaques décrit dans II.3.1.

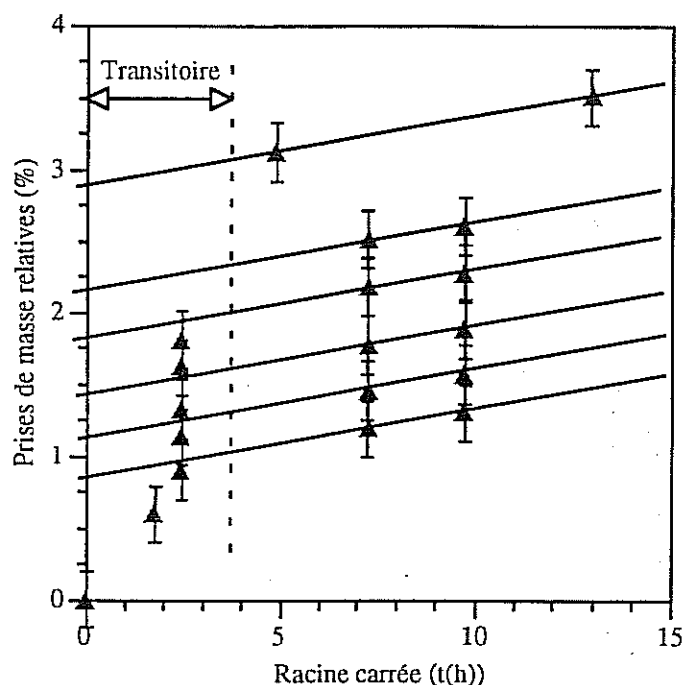


Fig. II.56 Prises de masse relevées pour un lot d'éprouvettes traitées dans le four AET sous air.

La dispersion est initialement très importante mais après une période de 15 à 20h on atteint un régime permanent pour lequel les cinétiques (en fait les k_p) sont les mêmes, ce que traduit le parallélisme des droites du graphe; ainsi, les facteurs extrinsèques responsables de la dispersion (nature des écoulements au voisinage du feuillard, état de surface, hygrométrie) jouent significativement sur les transitoires, c'est à dire sur la quantité d'alumines de transition formées.

Maintenant si l'on compare les valeurs de k_{p1} obtenues en fractionné par rapport aux valeurs d'ATG (tableau II.5), on peut remarquer pour la température de 950°C une différence significative.

ATG					
T (°C)	850	900	950	1000	1100
k_{p1} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)	$1,64\text{e-}7$	$5,68\text{e-}7$			
k_{p2} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)		$2,27\text{e-}8$	$5,00\text{e-}8$	$1,08\text{e-}7$	$4,00\text{e-}7$

AET					
k_{p1} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)			$1,2\text{à } 3,4\text{e-}6$		
k_{p2} ($\text{mg}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$)			$1,7\text{e-}8$		$4,5\text{e-}7$

Tab.II.5 Constantes d'oxydation parabolique du FeCrAl en 45 μm d'épaisseur: Comparaison entre les prises de masse en ATG et dans l'AET.

En reportant la valeur obtenue sur le graphe d'Arrhénius (figure II.57), on peut constater qu'elle se place mieux vis à vis des valeurs des autres auteurs (même énergie d'activation). On peut alors se demander si les facteurs extrinsèques n'ont pas seulement un effet (indiscutable) sur les transitoires mais aussi sur le régime permanent comme en témoigne la variation de l'énergie d'activation.

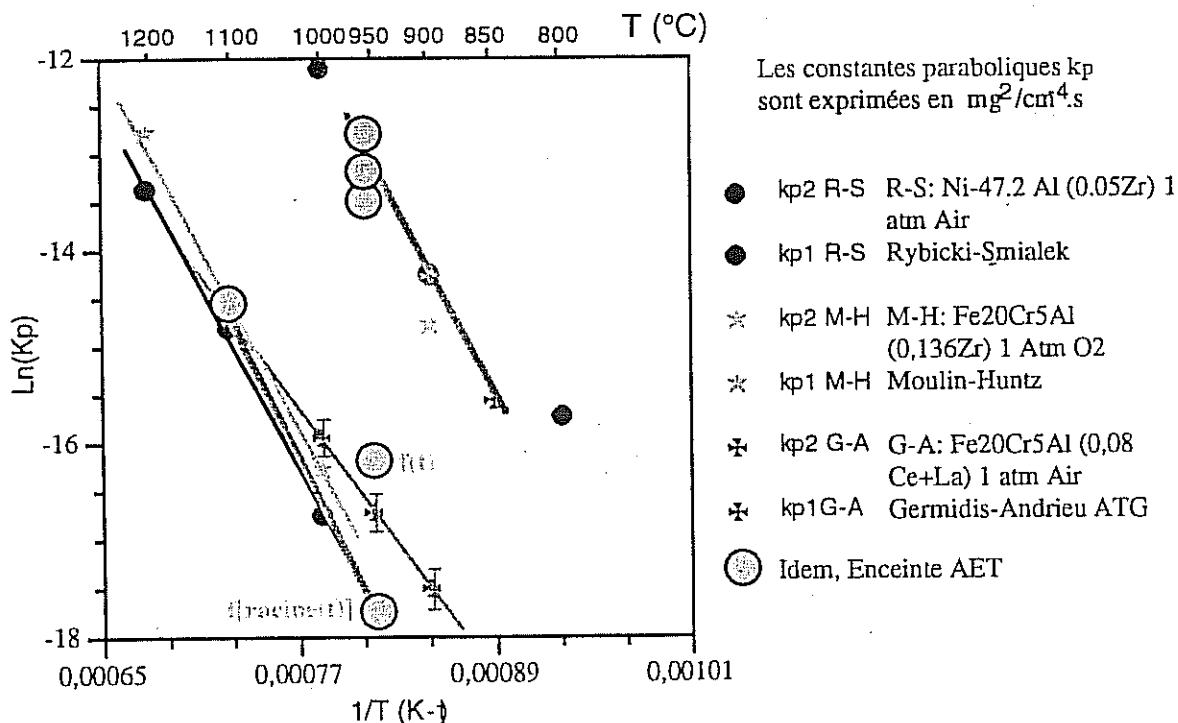


Figure II.57 Diagramme d'Arrhénius comparatif enrichi par les résultats cinétiques obtenus dans le four AET sous air ambiant.

(c) Discussion

(i) Variabilité des prises de masse à 900°C

Dans l'enceinte d'ATG, nous n'avons pas constaté de transitoire significatif à 950°C. On peut donc admettre que la seule alumine formée ait été l'alumine- α . Dans le four AET, en revanche, une quantité appréciable d'alumines lamellaires a été formée. Pour expliquer cette différence, on peut tout d'abord invoquer l'hygrométrie. Béranger *et al* (93) ont clairement mis en évidence l'effet de l'humidité sur les cinétiques et l'ont corrélé avec les morphologies d'oxyde. L'humidité plus élevée dans l'AET que dans la thermobalance (air sec) peut être ainsi responsable de l'importante prise de masse transitoire à 950°C, mais aussi à 1100°C (figure II.57). Par ailleurs, la dispersion des valeurs obtenues à 950°C dans l'AET (écoulements non stabilisés) peut être attribuée aux conditions d'échange locales dans les divers montages d'oxydation.

(ii) Différences dans les énergies d'activation

On peut maintenant s'interroger sur la différence dans les énergies d'activation. Ces dernières sont évaluées à partir des constantes de vitesses paraboliques identifiées sur les courbes cinétiques. Quand deux régimes existent (un régime transitoire et un régime permanent), Pierragi (86) a soulevé le problème de l'évaluation pratique des k_p . Dans le cas où les deux régimes sont indépendants, l'utilisation de la relation II.11 fournit rapidement une bonne approximation de k_p et donc logiquement de l'énergie d'activation.

On peut alors remarquer que les alumines de transition formées à 950°C dans le four AET pour les raisons que nous venons de citer finissent par se transformer en alumine- α , contrairement aux lamelles formées à 900°C dans l'enceinte de l'ATG qui persistent.

Cette transformation continue va engendrer une épaisseur supplémentaire d'alumine- α (par rapport à la croissance seule), susceptible d'amplifier la diminution de vitesse due au changement de processus d'oxydation. Les cinétiques apparentes qui s'en déduisent sont alors très ralenties et conduisent à une sous-estimation de la constante de vitesse parabolique. En d'autres termes, il y a interaction entre la prise de masse en régime transitoire et les cinétiques en régime supposé permanent (on a en fait un transitoire très long jusqu'à transformation complète des alumines de transition et densification de la couche).

La planche II.58 fournit ainsi un descriptif des mécanismes de croissance proposés à 900°C, air sec (ATG) et à 950°C dans les deux cas : Air sec (ATG) et pas de transitoires ou conditions complexes (air humide, écoulements instables) dans l'AET.

• A 900°C, air sec, on observe un premier régime de croissance rapide correspondant à la formation de lamelles d'alumine- θ . Au bout de quelques dizaines d'heures, la prise de masse ralentit nettement. En fin d'essai on observe deux zones séparées par quelques porosités: une zone inférieure dense (alumine- α) et une zone supérieure lamellaire poreuse (alumine- γ). On peut alors supposer que pour une raison imparfaitement déterminée la couche d'alumine- α s'est formée en cours d'essai conduisant à des cinétiques lentes. Les pores suggèrent que de l'alumine- γ se soit transformée en γ , mais cela en très faible fraction massique. On peut alors considérer que la couche (et donc la prise de masse) initiale reste pratiquement inchangée pendant le deuxième régime. L'utilisation de la représentation en racine

carrée du temps fournit alors rapidement en vertu des recommandations de Pieraggi une bonne approximation du k_p permanent.

- A 950°C, air sec, on n'observe pas de transitoire : L'unique oxyde formé est l'alumine- α , et sa cinétique de croissance est parabolique. Le k_p peut être indifféremment identifié à l'aide des représentations II.11 ou II.12.

- A 950°C, air humide et écoulement perturbé, on observe des lamelles analogues à celles observées à 900°C. Toutefois, en fin d'essai, ces lamelles tendent à disparaître au profit d'une couche dense d'alumine- α . Cette transformation allotropique commence au bout d'une vingtaine d'heures et continue jusqu'à élimination complète des lamelles. Dans ce cas, il y a **couplage** entre la prise de masse initiale et la cinétique en régime permanent, la cinétique n'est plus parabolique et on ne peut alors utiliser la relation II.11. On peut d'ailleurs remarquer que l'utilisation de II.12 est aussi erronée puisqu'elle surévalue k_{p1} (Fig. II.58).

Ces considérations nous amènent à la conclusion suivante: Les valeurs de constantes de vitesse paraboliques déterminées sur des nuances réfractaires pour lesquelles deux régimes se succèdent sont non seulement susceptibles d'être erronées si elles ont été identifiées par la méthode conventionnelle (prise de masse au carré fonction de t) — conclusion de Pieraggi—, mais, de plus, si il y interaction entre la phase initiale et le régime permanent, **aucune méthode simple ne permet d'identifier correctement les k_p et en particulier pas la méthode conventionnelle**. Seule une méthode d'identification numérique pourrait convenir, à condition de postuler une loi cinétique *a priori*.

Ceci explique peut-être les grandes variations dans les énergies d'activation identifiées à moyenne ou basse températures (850-1000°C) par différents auteurs, qui sont peut-être surestimées dans un certain nombre de cas.

Dans notre cas, une détermination rigoureuse des constantes de vitesse et des énergies d'activation impliquerait de formuler *a priori* une cinétique de transformation de phase de γ en α ...

Par ailleurs, on peut noter le danger que représentent les facteurs extrinsèques agissant durant les transitoires pour la durée de vie du feuillard. En effet, la quantité d'aluminium consommée peut être considérable. Ainsi une prise de masse de 2-3% en 20h correspond à une diminution de moitié du "capital oxydation" du feuillard, ce qui peut être critique dans les zones brasées déjà appauvries en aluminium. De plus, le cyclage subi par les pièces est susceptible de causer un écaillage accélérant la dégradation du substrat.

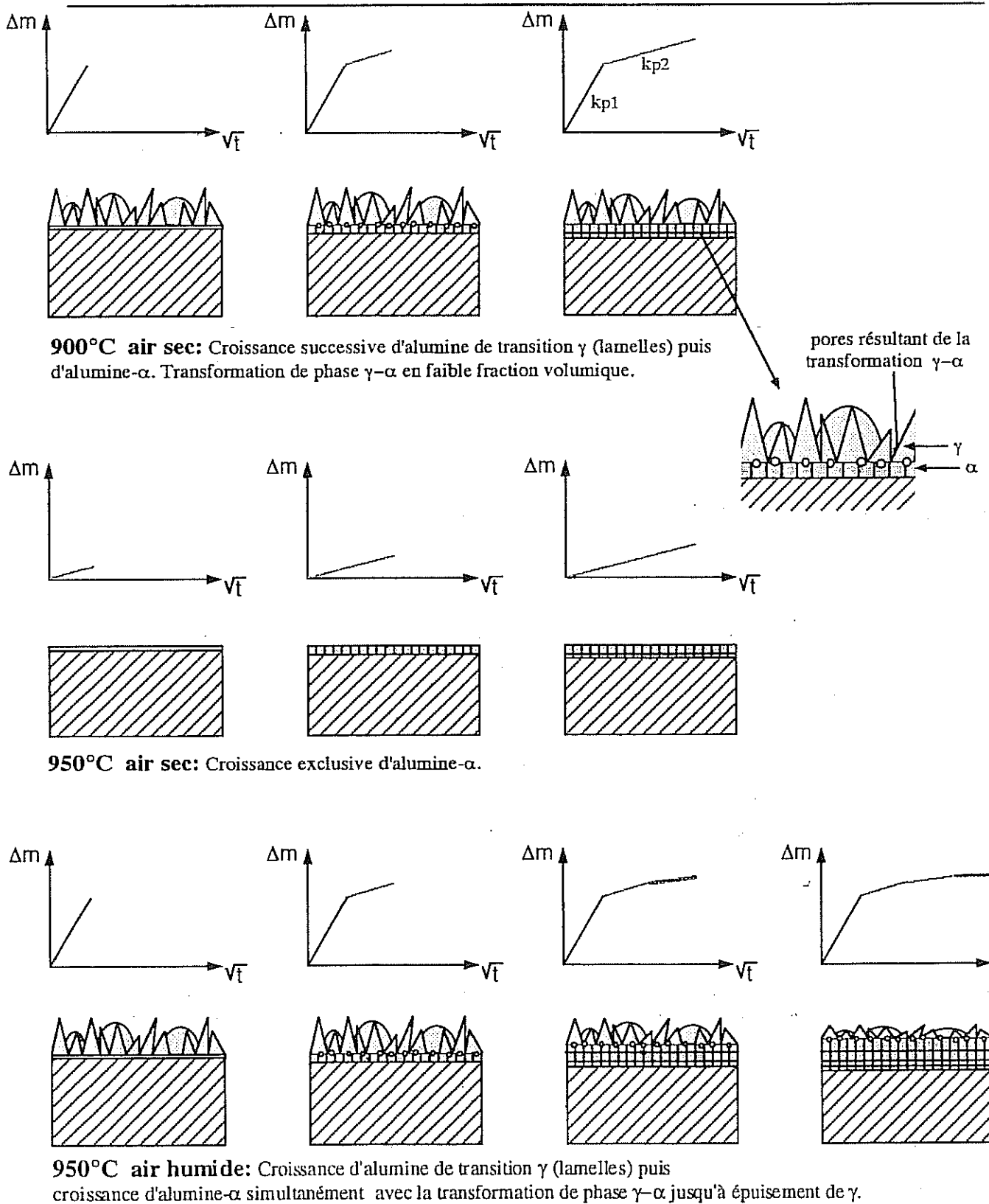


Fig. II.58 Mécanismes d'oxydation potentiels pour le FeCrAl sous air.

(d) Effet des éléments actifs

L'effet des terres rares, difficiles à observer dans l'oxyde, semble bien être d'ordre diffusionnel puisque ni protrusions d'oxyde, ni sous-couche particulière n'ont été observées. Pourtant, des porosités (Ch II.2) ont été observées, aussi bien pour des échantillons oxydés à basse température (850 et 900°C) qu'à 1100°C. Ce résultat est a priori paradoxal.

A basse température la croissance est supposée cationique ce qui implique la génération de lacunes cationiques ("injection de lacunes") sous l'interface oxyde métal. Dans ce cas, on peut s'attendre à observer des lacunes en sursaturation dans l'alliage. Cependant, nous avons constaté que la présence des pores ne dépendait pas de la vitesse de refroidissement (effet de trempe). Par ailleurs, cela n'explique pas la formation de porosités importantes à 1100°C, température à laquelle la croissance est supposée anionique.

L'hypothèse que nous avançons pour expliquer ce phénomène repose sur les études cinétiques et la faible épaisseur du substrat. En effet, nous avons observé (III.2) que les conditions d'écoulement ou d'échange pouvaient influencer sur la nature de l'oxyde formé en surface. Or les échantillons présentant des porosités avaient été oxydés de manière dissymétrique. La partie interne était bien plus oxydée que la partie externe. Une telle dissymétrie va induire une divergence du flux diffusionnel de lacunes ce que pourrait illustrer la présence plus nombreuse des porosités du côté le plus oxydé. Nous pensons donc que la présence de porosités n'est pas liée au processus d'oxydation proprement dit mais au fait que l'on oxyde un substrat de faible épaisseur, bien plus tributaire des réactions de surface que des réaction en volume. Ainsi, pour un substrat massif, les lacunes peuvent être éliminées dans les puits habituels de lacunes (joints de grain, dislocations). Pour un substrat mince et dans certaines conditions ce n'est plus possible : Elles se condensent sous forme de porosités macroscopiques au débouché des joints de grains.

Nos observations corroborent dans l'ensemble les résultats de la littérature. A haute température, la croissance est parabolique et les vitesses d'oxydation sont faibles, l'oxyde formé étant de l'alumine- α compacte à grains colonnaires. A basse température (850, 900°C) on forme des alumines de transition (lamelles ou whiskers d'alumine- γ), qui peuvent se transformer en alumine- α à l'interface (900-950°C). Ce phénomène a pour effet un ralentissement considérable des cinétiques d'oxydation et la présence de deux branches dans le diagramme d'Arrhénius relatif aux constantes de vitesse paraboliques. Il y a donc corrélation entre morphologie, nature cristalline et cinétiques d'oxydation.

Néanmoins, les cinétiques sont très dépendantes de facteurs extrinsèques tels que hygrométrie, état de surface ou transferts de masse à la surface. Suivant le type de montage utilisé et l'atmosphère les prises de masse peuvent varier du simple au triple. Nous avons montré que ces facteurs jouaient essentiellement sur la quantité d'alumines de transition formées durant les transitoires. Toutefois, lorsque ces alumines se transforment de manière significative en alumine- α durant l'essai, l'interprétation des cinétiques devient délicate et les méthodes habituelles conduisent à des résultats erronés.

L'utilisation de la technique des coupes transverses a permis d'identifier de manière formelle et locale les oxydes formés et de révéler la géométrie facettée de l'interface métal-oxyde ainsi qu'à basse température des porosités révélatrices d'une transformation de phase γ - α . Des analyses ponctuelles ont par ailleurs permis d'observer des ségrégations intergranulaires ou interfaciales très fines d'éléments actifs (Ce, La), inobservables par d'autres techniques.

Enfin nous avons remarqué que dans certains cas (éprouvettes polyédriques d'ATG) les feuillards étaient oxydés de manière très dissymétrique sur leurs deux faces et présentaient des pores de fortes dimensions. Ces derniers n'ont pas été attribués au mécanisme d'oxydation mais à une divergence du flux de lacunes suite à des conditions d'oxydation dissymétriques, accentuée par la faible épaisseur du substrat.

II.4 CONDITIONS RÉELLES

II.4.1 Microstructure des zones brasées

Cette présentation va être rapide, à la fois en raison de la complexité métallurgique du problème et pour des raisons de confidentialité.

(a) Microstructure initiale

Les brasures utilisées sont des bases nickel alliées au chrome (pour résister à l'oxydation) et au silicium pour abaisser la température de liquidus. Le type de procédé utilisé est le brasage diffusion (Transient Liquid Phase Bonding) à haute température ce qui permet la diffusion de Ni dans l'alliage.

Le brasage s'accompagne d'une austénitisation de la matrice ferritique — en raison des teneurs en Ni — accompagnée d'une précipitation d'intermétalliques Ni_3Al de structure γ' de taille variable suivant le cycle de brasage. On peut par ailleurs souvent observer la présence de liquide résiduel grâce à la présence de lamelles eutectiques riches en nickel et en aluminium.

Les conséquences les plus significatives de ces évolutions sont :

- L'appauvrissement local en aluminium des zones riches en brasure.
- La formation d'une zone austénitique, donc sensible au cyclage thermique.
- La présence de précipités cohérents γ' qui renforcent d'autant la résistance au fluage de l'ensemble.

La figure II.59 schématise une microstructure typique de joint brasé.

(b) Effets de l'oxydation

En se reportant au diagramme d'oxydation ternaire construit par Tomasciewicz et Wallwork (84) (fig II.17), on peut constater que si la teneur en Al devient inférieure à un seuil critique (d'environ 2% massiques), on n'est plus dans le domaine alumino-formeur mais chromioformeur. L'alumine se forme alors de manière interne. Cette modification de la composition a aussi comme conséquence de rendre l'alliage sensible à la nitruration (Barnes, Lai 93). La figure II.60 montre un tel joint en coupe transverse, vieilli sur véhicule. On peut y observer toutes les variétés microstructurales que nous avons citées avec de surcroît une forte quantité de carbures globulaires, issus de la carburation du support.

II.4.2. Expertise de monolithes vieillis

Le monolithe réel est soumis à divers traitements thermiques :

- Traitement de brasage sous vide
- Traitement de préoxydation

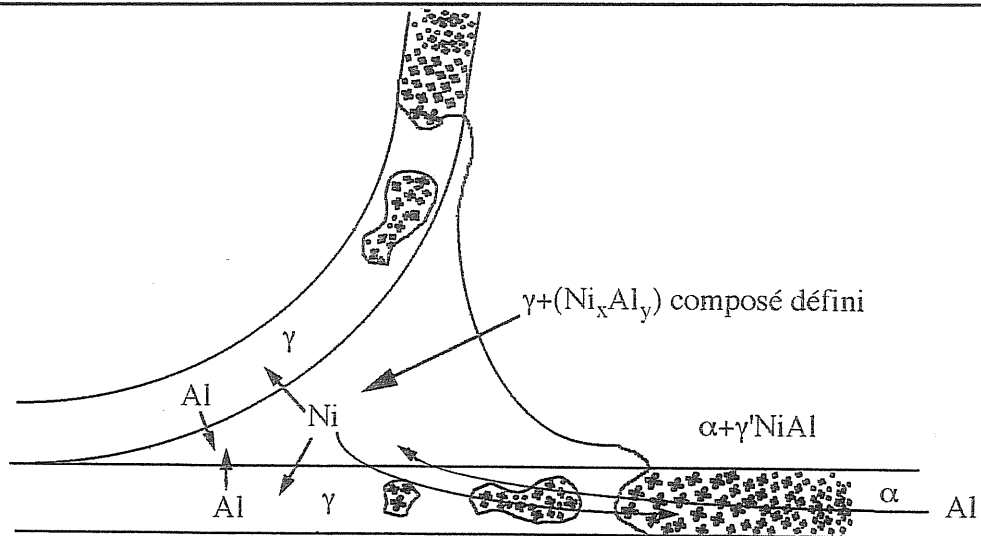


Figure II.59 : Microstructure typique de joint brasé. Dans la partie centrale on peut encore trouver du liquide résiduel riche en Nickel et en Aluminium. Ce dernier est par ailleurs "pompé" dans les phases qui se forment, au détriment de la matrice ferritique (α). Par ailleurs, la structure à proximité du joint brasé devient austénitique (γ). Entre la zone austénitisée et la matrice on observe des précipités de taille décroissante que nous avons identifié comme étant des phases du type γ' .

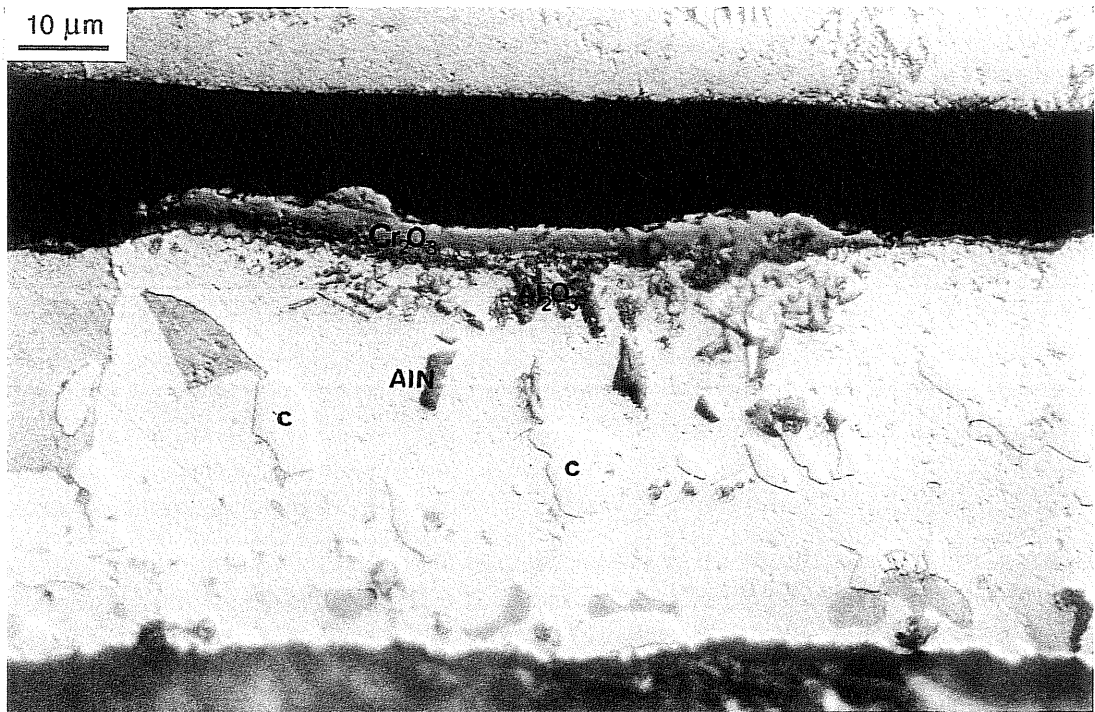


Figure II.60 : Zone brasée oxydée observée en microscopie optique (attaque à l'eau régale glycinée). Les précipités blancs, plus durs, sont des carbures de chrome (c). De manière sériée on observe des AlN issus de la nitruration du métal, de l'alumine Al_2O_3 et à l'extérieur de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 . Tous ces phases ont été identifiées à la microsonde. La matrice est austénitique (en blanc), avec quelques zones ferritiques (attaquées).

— Vieillissement sur véhicule

Examinons succinctement l'effet des deux premiers avant d'aborder le vieillissement sur véhicule.

(a) Brasage et préoxydation

Ce premier séjour en température provoque un début de croissance du grain et de dissolution des précipités. La faible pression partielle d'oxygène lors du traitement de brasage explique la faible oxydation du substrat (qui reste brillant après brasage). Néanmoins, il est probable que le cycle de brasage favorise la formation d'alumine- α lors de séjours ultérieurs en température, interagissant avec la préoxydation.

Pendant cette étape, les grains continuent à croître de manière modérée et les carbures $M_{23}C_6$ re-précipitent et croissent alors que se forme une première couche d'oxyde. La microstructure est ainsi pratiquement stabilisée si les températures d'utilisation ne dépassent pas 800°C. Au delà, nous avons vu que le matériau était de nouveau susceptible de se transformer. Nous avons évalué l'intensité de ces évolutions microstructurales pour deux pièces:

— Un monolithe spirale conventionnel (400 cpsi), de diamètre 120 mm utilisé comme catalyseur principal. Le véhicule porteur était une Citroën BX, le kilométrage d'environ 10000 km ce qui représente un niveau de vieillissement modéré.

— Un monolithe spirale (150 cpsi), de diamètre 35 mm et longueur 75 mm testé en cyclage thermique sur banc moteur (moteur deux-temps) à haute température (T_{max} 1050°C) 140 h. Il s'agit de conditions de vieillissement particulièrement sévères.

Nous examinerons successivement la distribution du vieillissement liée à la distribution des champs thermiques dans le monolithe, les évolutions microstructurales et morphologiques du feuillard en laissant de côté le cas particulier des zones brasées. On n'abordera pas ici le problème de la tenue mécanique de ces supports.

(b) Etude du pot BX

Les échantillons ont été découpés le long d'un rayon sur une même tranche située à 20 mm de la face amont du pot dans l'objectif de mettre en évidence une dépendance radiale du vieillissement, liée à l'histoire thermique de la pièce. En effet, le champ thermique régnant dans le pot présente une forte dépendance radiale (Cf chapitre IV) que reflète un vieillissement du wash-coat (Jobson 93) plus important au centre qu'en périphérie.

Nous avons procédé à l'examen de la microstructure par microscopie optique puis quantifié les évolutions microstructurales par analyse à la microsonde de Castaing. Les feuillards ont été analysés à intervalles réguliers (tous les 5 mm). Les zones de mesure sont choisies le plus loin possible du joint brasé et chaque valeur pour une zone donnée est la moyenne d'une dizaine de dosages dans l'épaisseur du feuillard.

(i) Evolutions morphologiques et microstructurales

Tout comme pour les échantillons vieillis artificiellement, les grains sont souvent traversants, certains étant très gros — 300 μ m de diamètre —, alors que d'autres zones s'apparentent à l'échantillon

préoxydé, avec deux ou trois grains dans l'épaisseur. On n'observe pas de différence appréciable entre le coeur et la périphérie du monolithe.

Les **précipités** sont nombreux et souvent de plus forte dimension ($5\text{ }\mu\text{m}$) que sur l'échantillon brut ou préoxydé. Nous retrouverons ces précipités dans le monolithe suivant où nous les identifierons formellement comme des carbures. La **couche d'oxyde** est bien développée et uniforme, présente partout, même dans les zones où les feuillets sont quasiment jointifs.

(ii) Distribution du vieillissement

L'évolution de la **teneur en aluminium résiduel en fonction du rayon** (II.61) est intéressante : Le vieillissement est plus intense dans le coeur du monolithe qu'à la périphérie, sauf très près du centre. Les plus fortes tenurs d'aluminium résiduel (vieillessement minimal) correspondent aux incertitudes près aux niveaux après préoxydation : La périphérie ne vieillit donc pratiquement pas thermiquement, ce qui est cohérent avec les mesures de champs thermiques du chapitre VI. L'anomalie centrale peut aussi être expliquée : La zone analysée contient moins de cellules voisines que les autres zones, en raison du trou central. Il en résulte certainement un apport calorifique (du à l'exothermie des réactions catalytiques) moindre que pour les autres cellules. La différence d'environ 50°C que nous avons notée lors des mesures sur banc moteur suffit à expliquer le plus faible niveau de vieillissement de cette zone.

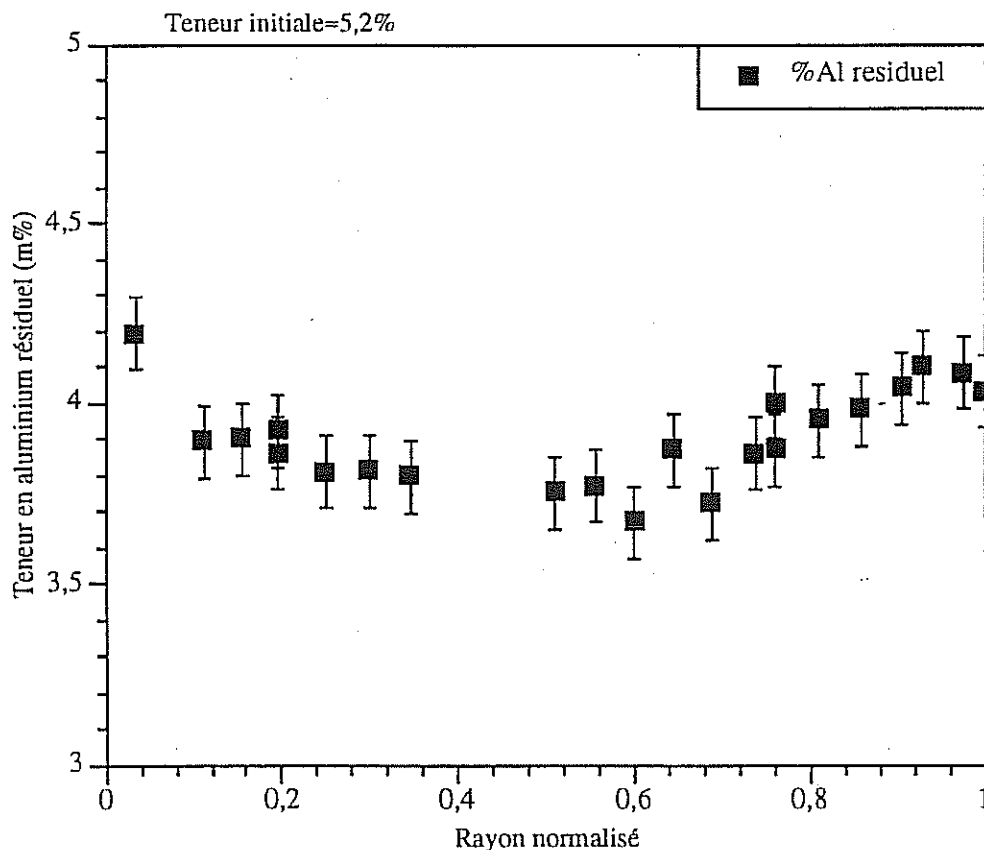


Fig. II.61 Distribution du vieillissement suivant le rayon d'un monolithe 400 cpsi à 1cm de la face amont. Le niveau de vieillissement de la périphérie reflète l'état de préoxydation.

(c) Etude du pot pour moteur 2-temps

Le monolithe, désolidarisé de la coquille, a été découpé en trois parties : les échantillons amont, centre, et aval. Chaque échantillon a été enrobé puis poli à la fois dans le sens longitudinal et sur les coupes transverses.

(i) *Evolutions morphologiques et microstructurales*

La situation est plus complexe que pour le monolithe précédent, du fait de l'augmentation de la température d'utilisation. Nous allons distinguer la zone centrale de la périphérie qui, dans ce cas, se limitera aux deux-trois dernières couches.

Centre

Les grains sont de fortes dimensions, tous traversants. Certains d'entre eux sont extrêmement déformés et nous analyserons ce phénomène lors de l'étude de la stabilité dimensionnelle de l'alliage (Chap. IV).

Les précipités sont rares et de bonne dimension ($5\text{ }\mu\text{m}$) : ce sont de manière quasi-exclusive des AlN. Toutefois, après attaque chimique, on découvre de nouveaux précipités (figure II.58), souvent globulaires, différents de ceux observés sur les échantillons brut et artificiellement vieillis. Ils sont principalement présents aux joints de grains et sous la couche d'oxyde. L'analyse à la microsonde montre qu'il s'agit de carbures, probablement M_{23}C_6 . Ils sont présents sous forme de flaques et parfois même de couche continue dans les joints de grain. Par ailleurs, leur nombre est incompatible avec les très faibles teneurs initiales en carbone de l'alliage.

On peut noter que l'on n'observe plus les petits trains de précipités observés sur le brut. Ces derniers, remis en solution, sont sans doute allés enrichir les nouveaux carbures.

La couche d'alumine est omniprésente; en coupe on observe suivant les zones la présence de whiskers en peau externe, certainement formés durant les stades initiaux de l'oxydation. En aucun cas l'épaisseur de la couche n'excède 2 microns.

Périphérie

Tout près de la coquille les grains sont moins gros qu'au centre du monolithe. La microstructure est par ailleurs assez proche de celle des échantillons préoxydés : Présence des carbures initiaux et des AlN, témoignant de températures plus faibles qu'au centre. La couche d'oxyde est pratiquement inexistante.

(ii) *Evolution de la composition*

Les trois échantillons ont été analysés à la microsonde de Castaing, suivant le rayon et la profondeur du monolithe sur 6 coupes. Les feuillards s'étant déformés lors de l'utilisation, nous n'avons pas présenté les vraies valeurs des rayons, mais une quantité normalisée r/r_0 . Par ailleurs, nous n'avons pas dosé les faces amont et aval car la présence de brasure aurait faussé les mesures.

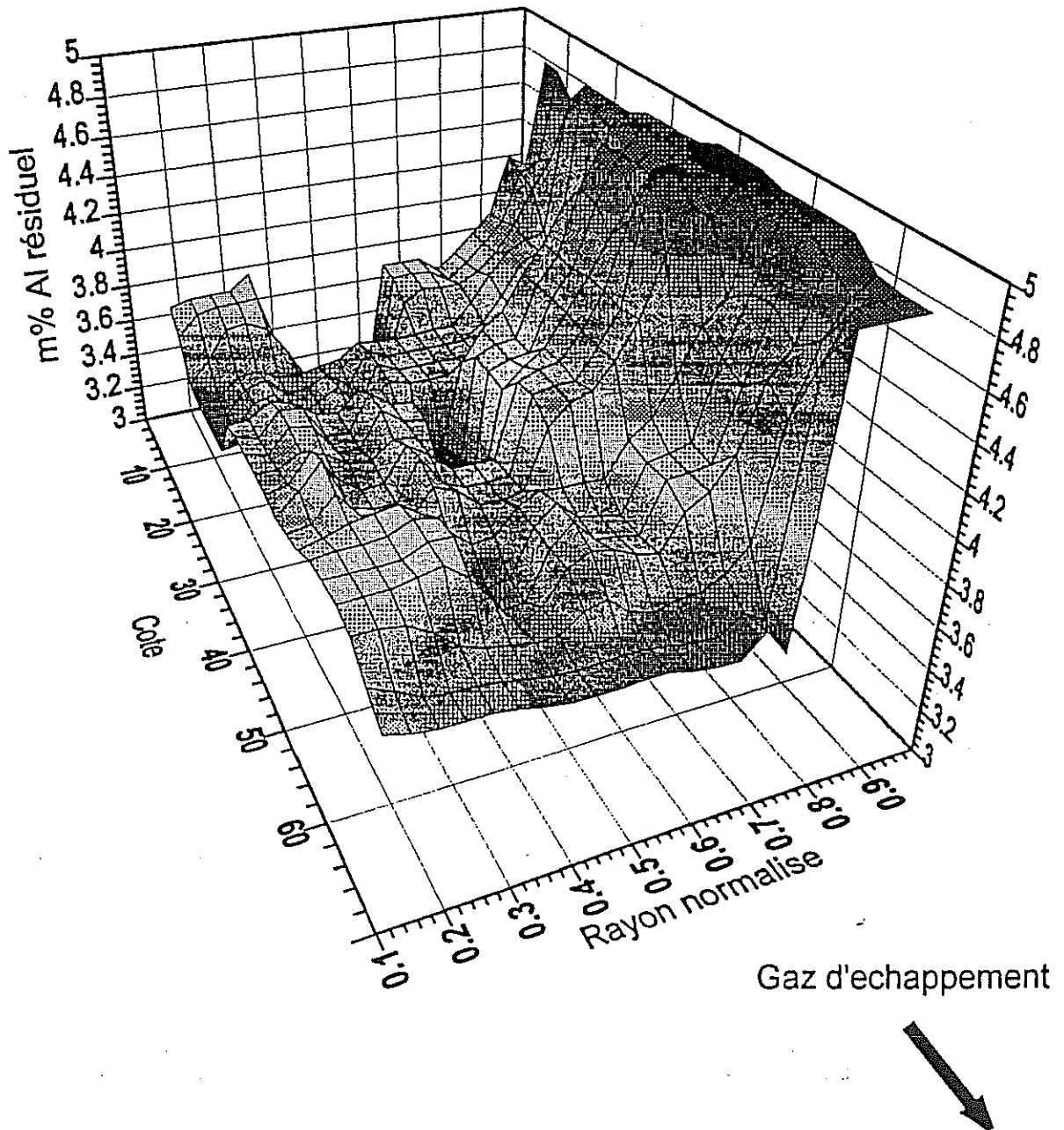


Figure II.62 Distribution du vieillissement dans un monolithe 200 cpsi testé sur banc moteur 2 temps.

L'évolution de la teneur en aluminium résiduel sur une coupe du monolithe (Figure II.62) fournit une représentation plus complète que pour le pot BX. On observe tout d'abord l'intensité du vieillissement au coeur du monolithe par rapport à la périphérie, corroborant les observations microstructurales.

Les teneurs de vieillissement minimal ($mAl(\%) = 5,0$) sont très proches de celles du feuillard brut ($mAl(\%) = 5,2$) : la périphérie ne vieillit donc pratiquement pas thermiquement, ce qui suggère des températures inférieures à 800-850°C.

Les teneurs de vieillissement maximal ($mAl(\%) = 3,0$) ne sont pas critiques vis à vis de la tenue à l'oxydation de l'alliage néanmoins, par rapport au cas précédent, l'effet du vieillissement thermique est plus marqué car l'échantillon n'était pas préoxydé : Près de 45% de l'aluminium total a été consommé dans les zones les plus vieilles.

En fait, il existe des zones bien plus appauvries au niveau des joints brasés : C'est dans ces zones là que l'on observe de l'oxydation interne, de la nitruration et de l'oxyde de chrome. Nous en parlerons plus loin.

On remarque là aussi l'anomalie centrale observée sur le monolithe précédent : La zone la plus appauvrie n'est pas rigoureusement au centre, mais un peu au-delà : On peut sans doute invoquer les mêmes raisons que pour le pot BX. Il est néanmoins possible que des effets cinétiques complexes (Ch.II.3) soient à l'origine de cette différence. En effet, les cinétiques de prise de masse, donc de perte d'aluminium ne sont pas strictement croissantes avec la température. Plus particulièrement, on a pu observer qu'à 900°C les cinétiques étaient bien plus rapides qu'à 1000°C. Cette particularité pourrait expliquer le forme des courbes de vieillissement, d'autant plus que l'échantillon n'était pas préoxydé.

CONCLUSION

Cette étude microstructurale a mis en évidence plusieurs faits importants :

A l'issue du procédé de fabrication (brasage, préoxydation), l'alliage initial est transformé de manière irréversible par croissance du grain initial et redissolution ou coalescence de nombreux précipités. On obtient alors un polycristal plan dont les propriétés mécaniques risquent d'être bien différentes de celles du métal brut.

Cependant, microstructure et propriétés mécaniques vont continuer à évoluer avec le temps et ce d'autant plus vite que la température sera élevée. Dans l'optique d'applications à des températures de plus en plus hautes (typiquement 1100°C), il est nécessaire de prévoir ces évolutions afin de définir les limites d'emploi des différents matériaux proposés.

Ainsi, un vieillissement artificiel prolongé à haute température (plus de 950°C) révèle la formation d'une couche d'alumine- α dense, homogène et adhérente, protégeant l'alliage contre la corrosion. La formation de cette couche s'accompagne d'un appauvrissement homogène de l'alliage en aluminium : Sa teneur résiduelle définit l'espérance de vie de la tôle et peut être mesurée sur une pièce en service par analyse à la microsonde de Castaing. Quand l'aluminium est totalement épuisé, la couche d'oxyde mesure environ 4 μm d'épaisseur sur chaque côté du feuillard. Conjointement à la croissance de l'oxyde le feuillard diminue en épaisseur, parfois de manière hétérogène de grain à grain. Ces évolutions sont encore mal comprises.

Un séjour à plus basse température (900°C) fournit des résultats plus complexes. Dans certaines conditions, on peut observer la formation initiale d'alumines de transition se présentant sous forme de lamelles ou de bâtonnets ("whiskers"), associées à de fortes vitesses de croissance et susceptibles de fortement appauvrir l'alliage en aluminium. Après une durée d'oxydation qui peut être relativement longue, il se développe enfin une couche d'alumine- α compacte sous l'alumine de transition. La compréhension de ces phénomènes et la maîtrise des paramètres contrôlant cinétiques et morphologies d'oxyde est nécessaire pour définir le traitement thermique optimal (température, atmosphère et durée de maintien) pour protéger la pièce contre l'oxydation (traitement de "préoxydation").

L'expertise d'un pot catalytique métallique vieilli sur véhicule ayant roulé 10000 km montre une dépendance du degré de vieillissement —mesuré par la teneur en aluminium résiduel— vis à vis du rayon du monolithe reflétant les profils de température dans le monolithe mesurés dans des conditions usuelles. Les teneurs minimales mesurées (3% massiques) ne sont pas critiques vis à vis de la tenue à l'oxydation de la pièce. L'examen d'une pièce vieillie sur banc moteur (moteur deux-temps), cyclée à haute température ($T_{\max} = 1000^\circ\text{C}$) présente une distribution du vieillissement analogue à celle de la pièce précédente. Néanmoins, cyclé ou maintenu à haute température, le monolithe peut subir de nombreux endommagements dont une instabilité dimensionnelle pouvant atteindre plusieurs%. Ce résultat expérimental encourage à mieux étudier la mécanique du système métal-oxyde et en particulier le comportement mécanique du feuillard en FeCrAl.

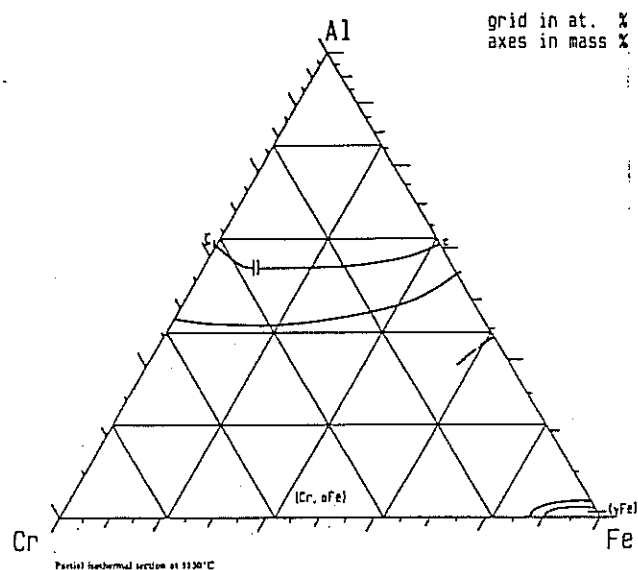
BIBLIOGRAPHIE

- Arzt, E., Schultz, L., (editors) New materials by mechanical alloying techniques.
- Ashary, Smialek, J. L., Stasik, M.C., Pettit, F.S., Meyer, G.H., Scripta Met, 31, 12, pp 1645-1650 1994. *Effects of reactive element additions and sulphur removal on the oxidation behavior of FeCrAl alloys.*
- Barnes, J.J., Lai, G.Y., J. Physique IV, Colloque C9, supplément au journal III, vol.3, déc. 93. *Factors affecting the nitridation behavior of Fe-base, Ni-Base, and Co-base alloys in pure nitrogen.*
- Ben Abderrazik, G., Moulin, G., Huntz, A.M., Berneron, R., J.Mat. Sci. 19 3173-3184 (1984) *Influence of impurities, such as carbon and sulphur, on the high temperature oxidation behaviour of Fe₇₂Cr₂₃Al₅ alloys.*
- Ben Abderrazik, G., Moulin, G., Huntz, A.M., Ann. Chim. Fr.(1984)*Influence des impuretés (C, Y...) sur l'oxidation à haute température des alliages FeCrAl: Propriétés de transport de la couche d'alumine.*
- Boualam, M., Béranger, G., Lambertin, M., Microscopy of Oxidation 2 S.B.Newcomb, M.J.Bennett Int.Conf.2, Cambridge 1993. *Oxidation of an alumina-forming alloy: morphological and structural study*
- Brill, U., Stainless steels '91. *Metallic materials for automotive exhaust gas catalyst supports.*
- Brill, U., Heubner, U., Hofmann, F., Stainless steels for automotive applications, ASM Materials week, Cincinnati, Ohio, 1987. *Influence of rare earth additions on the heat resistance of Fe₂₀Cr₅Al foils for metallic catalyst supports.*
- Czyrska-Filomenovitch, A., Versaci, R.A., Clemens, D., W.J.Quadackers, Microscopy of Oxidation 2 S.B.Newcomb, M.J.Bennett Int.Conf.2, Cambridge 1993. *The effect of Ytria contents on the oxidation resistance of ODS alloys studied by TEM.*
- Demo, J.J., Corrosion NACE, 27, 12 (1971) *Mechanisms of high temperature embrittlement and loss of corrosion resistance in AISI type 446 stainless steel.*
- Grabke, H.J., 90
- Grabke, H.J., Siegers, M., Viefhaus, H., Microscopy of Oxidation 2 S.B.Newcomb, M.J.Bennett Int.Conf.2, Cambridge 1993. *Initial stage of oxidation of Fe₂₀Cr₅Al single crystals with and without additions of Yttrium.*
- Jedlinski, J., Borchardt, G., Oxid. Met. 36 (3/4) 317 (1991) *On the oxidation mechanism of alumina-formers.*
- Jedlinski, J., Bennett, M.J., Borchardt, G., Microscopy of Oxidation 2 S.B.Newcomb, M.J.Bennett Int.Conf.2, Cambridge 1993. *Methodology underlying oxide scale growth mechanism investigation by sequential isotopic exposures.*
- Jobson, E. et al. Deterioration of three-way automotive catalysts, Part I - Steady state and transient emission of aged catalyst. SAE paper 930937.

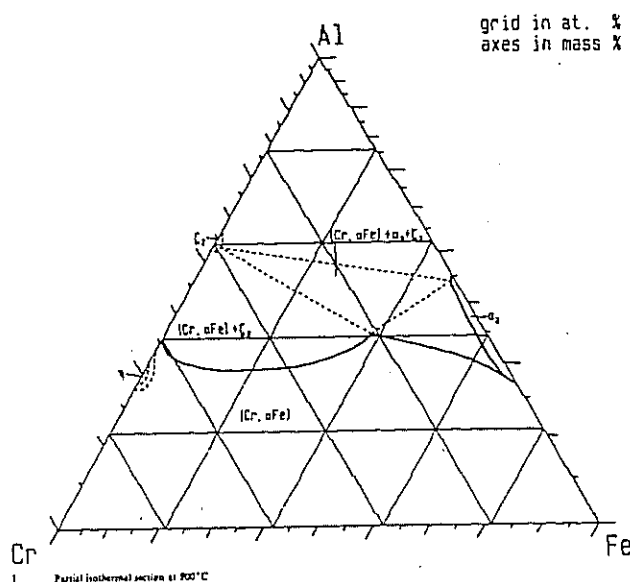
- Kawasaki, T., Ishii, K., Proc. of Inter. Conf. on Stainless Steels, Chiba (1991), ISIJ *Development of oxidation resistant Fe20Cr5Al foil for automobile catalytic converter use.*
- Pandey, J. L., Prakash, S., Mehta, M. L., Steel research 56 (1985) n°12 *Effect of small concentrations of Zirconium on high temperature oxidation behaviour of Fe15Cr4Al*
- Philibert, J, Huntz, A.M., Microscopy of Oxidation 2 S.B.Newcomb, M.J.Bennett Int.Conf.2, Cambridge 1993. *Microstructural and diffusionnal studies in α -aluminas and growth mechanisms of alumina scales*
- ~~Pieraggi, B., Rapp, R.,~~
- Prescott, R., Graham, M.J, Oxid. Met. 38 (3/4) 317 (1992) *The formation of alumina oxide scales on high temperature alloys*
- Rybicki, G.C., Smialek, J.L., Oxid. Met. 31 (3/4) (1989) *Effect of the θ - α Alumina transformation on the oxidation behaviour of β -NiAl+Zr*
- Schumann, E., Schnotz, G., Trumble, K.P., Rühle, M., Acta metall. mater. 40 (6) 1311-1319 (1992) *Microstructural observations on the oxidation of γ -Ni3Al at low oxygen partial pressure.*
- Shewmon, P.G., Transformation in metals McGraw-Hill, 1969
- Sigler, D. R., Oxid. Met. 36 (1/2) 57 (1991) *Oxidation behaviour of Fe20Cr5Al alloys in air and synthetic exhaust gases*
- Smialek, J. L., Gibala, R., High Temp. Corr. Edit.:Robert Rapp 03/1981 S.Diego (Ca.) p 274 *Diffusion processes in Al₂O₃ Void growth, grain growth, and scale growth*
- Stringer, J., Corr. Sci. 10 513-543 (1970) *Stress generation and relief in growing oxide films*
- Tomasciewicz, P., Wallwork, G.R., High Temp. Corr. Edit.: Robert Rapp 03/1981 S.Diego (Ca.) *The development of oxidation resistant FeAl alloys*
- Tomasciewicz, P., Wallwork, G.R., Oxid. Met. 20 (3/4) 75 (1983) *The oxidation of high purity FeCrAl alloys at 800°C*
- Wood, G.C., Stott, F.H., High Temp. Corr. Edit. Robert Rapp 03/1981 S.Diego (Ca.) p 227 *The development and growth of protective α -Al₂O₃ scales on alloys*

ANNEXE II.A

Diagrammes d'équilibre des alliages Fe-Cr-Al



a) 1150°C



b) 950°C



c) 750°C

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU BRUT

III.1 Etude préliminaire.....	121
III.1.1 Etat des connaissances	122
III.1.2 Recherche d'un matériau modèle	122
III.1.2.1 Spécificités des alliages ferreux	124
III.1.2.2 Mécanismes de déformation	126
III.1.3 Domaines d'étude.....	130
III.1.4 Effets spécifiques	132
III.1.4.1 Effets métallurgiques.....	132
III.1.4.2 Comportement aux faibles contraintes	135
III.1.4.3 Effets d'épaisseur.....	140
III.2 Essais mécaniques	143
III.2.1 Comportement à basse température	143
III.2.2 Evolution des propriétés classiques	147
III.2.2.1 Propriétés élastiques	147
III.2.2.2 Limites d'écoulement	149
III.2.3 Comportement mécanique à chaud	151
III.2.3.1 Résultats expérimentaux.....	151
III.2.3.2 Analyse des résultats	154
Annexe III.A Réalisation et mise au point du dispositif expérimental	166
III.A.1 Cahier des charges	166
III.A.2 Matériaux et éprouvettes.....	167
III.A.3 Dispositif d'essais mécaniques.....	169
III.A.3.1 Machine de traction.....	169
III.A.3.2 Chauffage	169
III.A.3.2 Amarrage-préparation des éprouvettes.....	171
III.A.3.4 Extensométrie	174
III.A.3.5 Pilotage et acquisition	177

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU BRUT

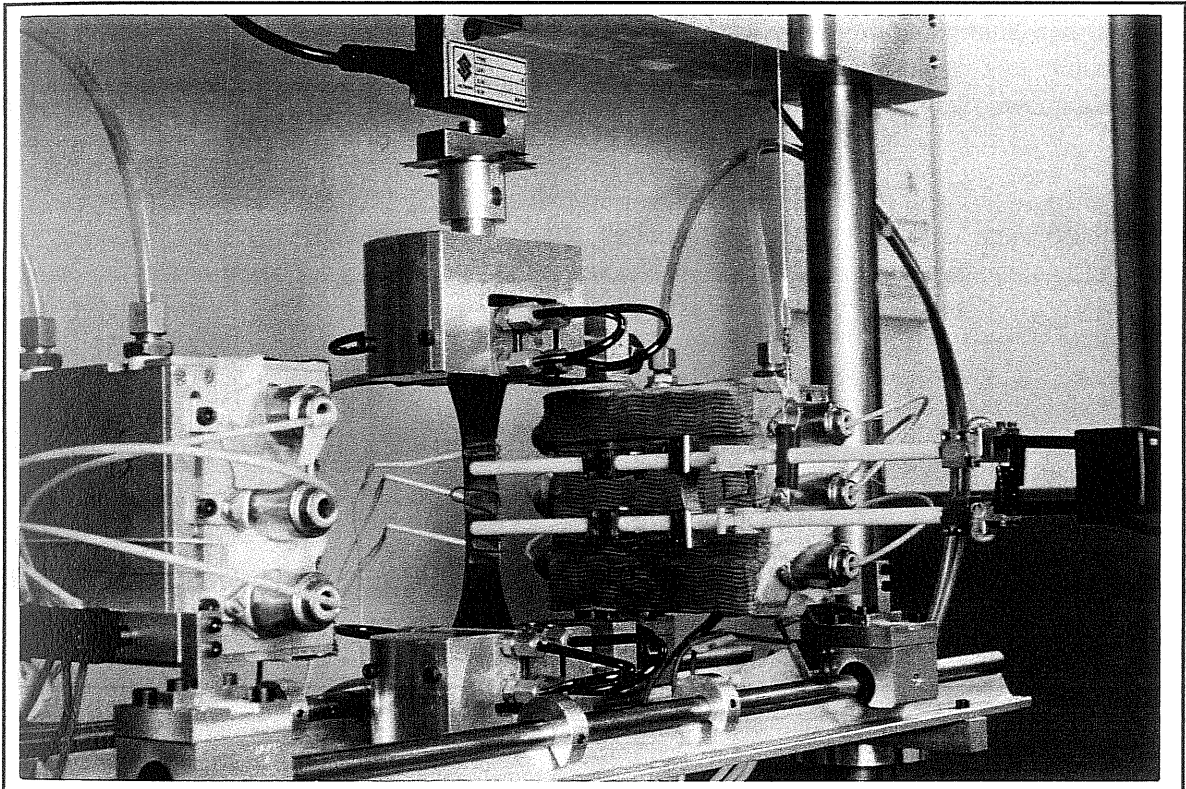


Fig. III.0 Dispositif expérimental de traction à chaud sur feillard mince.

CHAPITRE III

COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU BRUT

Ce chapitre a pour objectif majeur de fournir les bases permettant de comprendre et décrire le comportement mécanique de l'alliage FeCrAl de la température ambiante aux températures d'utilisation (20°C à 1100°C) ainsi que de prévoir l'effet du vieillissement thermique sur le comportement mécanique du feuillard.

Dans les deux cas, il s'agit d'identifier les *mécanismes* ou *paramètres physiques majeurs* mis en jeu afin de pouvoir se recaler par rapport à des matériaux modèles. Pour ce faire nous avons développé un dispositif d'essais spécifique à l'étude en température de feuillets minces. La réalisation et la mise au point de l'ensemble sont décrits en détail dans l'annexe III.A.

III.1 ETUDE PRÉLIMINAIRE

Introduction

L'étude du comportement des matériaux en général et du FeCrAl en feuillet mince en particulier peut être fondée sur deux approches : L'approche physique et l'approche phénoménologique.

La première a pour principal objectif de mettre en évidence de manière explicite les paramètres physiques et microstructuraux qui régissent le comportement du matériau grâce à l'identification des mécanismes de déformation mis en jeu.

Cette approche s'applique préférentiellement au comportement stabilisé du matériau bien que l'on puisse prendre en compte certains transitoires (ceux qui font apparaître explicitement certains paramètres microstructuraux comme la taille de grains par exemple). Quand le modèle rejoint l'expérience, on peut alors espérer prédire l'effet de la variation de certains de ces paramètres sur le comportement. Ce point nous intéresse tout particulièrement pour prédire le comportement mécanique du feuillet vieilli.

Néanmoins, la plupart des résultats simples concernent les métaux purs ou très faiblement alliés, les alliages complexes s'écartant souvent des comportements standards. Si l'on veut alors être à même de simuler numériquement le comportement réel d'une structure constituée du matériau étudié, on peut préférer l'approche phénoménologique qui consiste à identifier sur l'expérience les coefficients de lois rhéologiques susceptibles de décrire convenablement le comportement du matériau. Ces lois rhéologiques dérivent la plupart du temps d'un cadre thermodynamique rigoureux. Cela leur donne une certaine légitimité mais en revanche limite leur domaine d'application.

Dans notre cas, en raison de la spécificité du domaine de comportement étudié (voir plus loin), nous avons préféré nous restreindre à l'étude physique du comportement stabilisé, en majorant l'effet des primaires si nécessaire.

III.1.1 Etat des connaissances

Bien que les alliages ferritiques réfractaires FeCrAl soient produits en produits plats ou longs par de nombreux aciéristes, leur comportement mécanique a été peu étudié, du fait de la spécificité de leurs applications. Ce sont surtout leur résistance à l'oxydation (Cf chapitre II.1) et les problèmes de fragilisation qui ont été abordés.

En ce qui concerne leur propriétés mécaniques, on se contente généralement de leur affecter les caractéristiques d'un acier ferritique faiblement allié.

Les données fournies par les fabricants sont le module d'Young à froid, l'évolution de R_m et $A\%$ en fonction de la température jusqu'à 800°C environ (Tableau III.1). La tenue au fluage du matériau est évaluée par des tests de déflexion ("sag test") qui n'ont qu'un intérêt comparatif. Pis encore, les "contraintes d'écoulement" en température fournies par les fabricants n'ont aucun sens véritable puisqu'elles ne sont mesurées qu'à partir d'essais de traction à vitesse de déformation imposée (typiquement 10^{-3} à 10^{-4} s $^{-1}$), surestimant ainsi les propriétés du matériau. Les caractéristiques physiques telles que conductivités (thermique et électrique) et coefficient de dilatation sont fournies jusqu'à 1000°C (Tableau III.2) alors que la résistance à la corrosion est étudiée jusqu'à 1250°C (Cf II.1). Les caractéristiques cristallographiques et les diagrammes d'équilibre ont été décrits dans le chapitre II.

Certaines études plus spécifiques ont été publiées sur le comportement en fluage à chaud (900-1200°C) de certaines nuances de FeCrAl massif (Dionnet 93), sur le comportement cyclique du FeCrAl à moyenne température (400 et 600°C) et sur le fluage basse température de nuances ferritiques proches du FeCrAl (Oehlert et Atrens 94). Les études sur le comportement en fluage et en fatigue d'alliages FeCrAl renforcés par des dispersions d'oxydes (ODS) sont plus fréquentes mais fournissent peu de données quantitatives. De plus, les densités élevées de particules modifient de manière très significative le comportement des alliages, écrantant les propriétés de la matrice.

Les données de la littérature sont globalement insuffisantes pour notre étude. Pour commencer, il nous faut rechercher un matériau modèle proche des alliages FeCrAl afin d'identifier les mécanismes de déformation susceptibles de gouverner le comportement mécanique du matériau.

III.1.2 Recherche d'un matériau modèle

Cette analyse s'appuie pour beaucoup sur l'ouvrage "High temperature deformation-mechanism maps" d'Ashby et Frost (82) dont nous avons emprunté le formalisme et la méthode d'analyse basée sur des "cartes de déformation" délimitant les grands domaines de comportement en fonction de la température, la contrainte ou la vitesse de déformation.

Température °C	σ_Y 0,2% (MPa)	σ_R (MPa)	All. rupt. % A5
20	480	670	25
200	325	580	25
300	310	570	25
400	305	535	25
500	285	385	30
600	110	335	60
700	50	140	90
800	40	70	105
900	20	40	150

Tableau III.1: Propriétés mécaniques indicatives de l'ambiante à 900°C pour un FeCrAl à 200 ppm de carbone (Données Sandvik Steel).

T (°C)	ρ ($\mu\Omega m$)	c_p (J/kg°C)	λ (W/m°C)	α (20°C-T)
20	1,38	481	11,7	0
100	1,38	517	12,8	11,7
200	1,38	559	14,3	12,1
300	1,38	603	15,8	12,4
400	1,4	663	17,1	12,6
500	1,42	796	19,1	13,0
556*	1,44	918	19,7	
600	1,44	778	19,5	13,8
700	1,45	721	21,4	13,8
800	1,46	715	22,9	14,3
900				14,9
1000				15,5

Tableau III.2: Propriétés physiques type d'un FeCrAl à 200 ppm de carbone (Données Sandvik Steel).

III.1.2.1 Spécificités des alliages ferreux

Les FeCrAl sont des alliages base fer : Il est donc naturel de les rattacher au groupe des alliages ferreux. Les matériaux les plus proches étudiés par Ashby et Frost sont le fer pur et un acier ferritique faiblement allié (acier 1%Cr-Mo-V). Avant d'examiner les grands domaines de comportement qui nous intéressent, il est souhaitable de souligner certaines particularités des propriétés des alliages ferreux.

(a) Anisotropie élastique

Tout d'abord le cas du fer pur est délicat car ses modules de cisaillement (figure III.1) présentent une forte anisotropie. Entre tous les compromis possibles (Bornes de Voigt, de Reuss etc...), Ashby a choisi le module correspondant à l'énergie d'une dislocation vis, K_{vis} . Ce point est important car il souligne la difficulté qui peut être liée à l'estimation des modules d'élasticité du feuillard fin qui est significativement texturé. On peut dès lors s'attendre à trouver un module plus faible dans le sens de laminage que dans le sens travers.

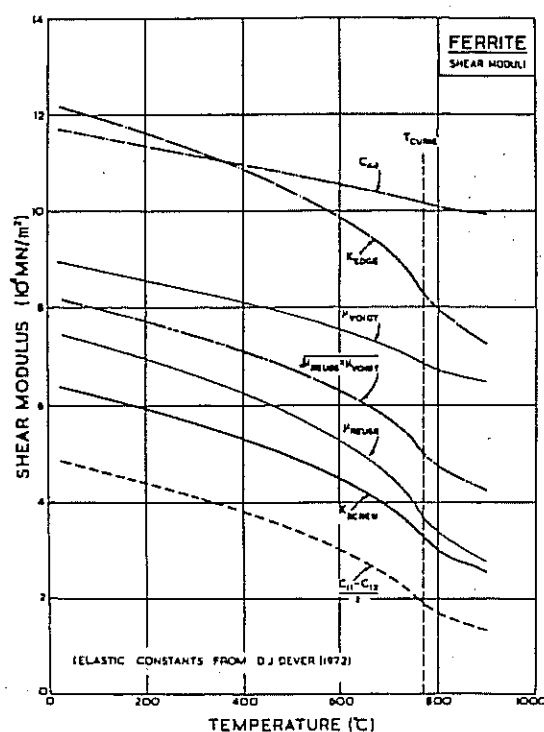


Fig. III.1: Modules de cisaillement dans le fer pur: Anisotropie élastique (Dever 72).

(b) Propriétés magnétiques

Une deuxième particularité concerne le point de Curie, correspondant à la transition de ferro à paramagnétique. Ce phénomène se produit à la température de 770°C pour le fer pur. Le module d'Young, dont l'évolution en fonction de la température est quasi-linéaire, subit alors une

discontinuité. Un des effets du changement de composition dans le FeCrAl est la modification de la température de Curie. Sandvik fournit une valeur de 556°C pour un alliage Fe20Cr5Al dopé au mischmétal alors que dans le Metals Handbook (chapitre sur les alliages pour résistances de four), on propose une valeur de 600°C pour un alliage de composition analogue Fe22Cr5,6Al.

On peut donc s'attendre à une discontinuité dans cette gamme de température, non seulement pour le module d'Young mais aussi pour les coefficients de diffusion (autodiffusion du fer) qui ont tendance à augmenter (figure III.2), modifiant le comportement en fluage du matériau.

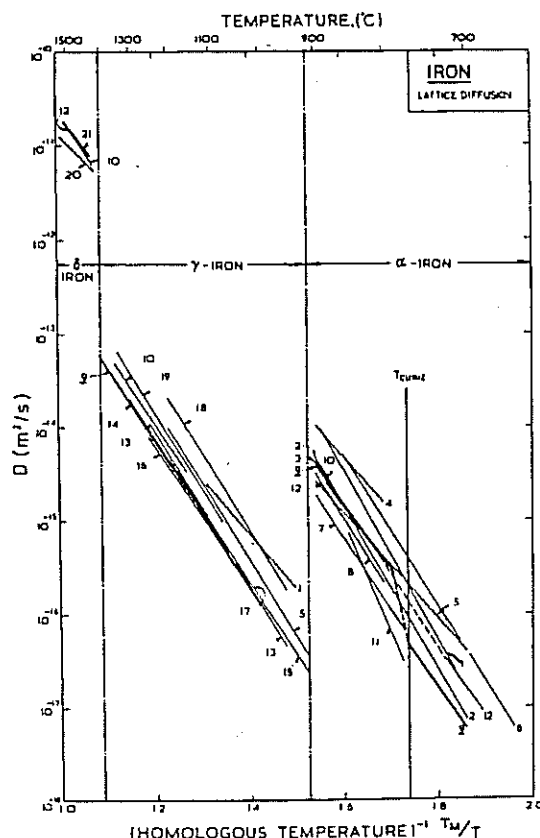


Fig. III.2 Autodiffusion du fer en fonction de la température (compilation extraite d'Ashby et Frost, 82).

(c) Transformations allotropiques

Le fer pur a une structure cubique centrée dite ferritique jusqu'à 910°C (fer α), température à laquelle il devient cubique à faces centrées (fer γ) — structure austénitique. Ses propriétés changent alors considérablement : Ainsi les coefficients de diffusion (auto ou hétérodifusion) en volume chutent de deux ordres de grandeur en raison de la compacité du réseau austénitique. La transformation en fer δ après 1381°C restitue des propriétés analogues à celles de la ferrite.

Nous avons souligné dans le chapitre II.1 que la composition des FeCrAl stabilisait complètement le domaine ferritique. En conséquence, dans l'objectif de disposer d'un matériau modèle, nous prendrons la liberté de modifier la carte du fer pur en "éliminant" le domaine austénitique.

III.1.2.2 Mécanismes de déformation

(a) Formalisme

Il faut souligner que les lois que nous allons énoncer correspondent aux régimes stabilisés (ainsi fluage = fluage secondaire), la prise en compte de transitoires n'étant pas compatible avec le tracé des cartes température-contrainte-vitesse de déformation : Il faut alors construire des cartes température-contrainte-déformation pour des temps différents. Nous discuterons séparément du problème complexe des transitoires.

Le formalisme est multiaxial et relie le cisaillement équivalent $\dot{\gamma} = (2\dot{\epsilon}_{ij}\dot{\epsilon}_{ij})^{\frac{1}{2}}$ à la contrainte déviatorique équivalente $\sigma_s = (2s_{ij}s_{ij})^{\frac{1}{2}}$, le tenseur s_{ij} étant le déviateur des contraintes.

Pour passer au cas uniaxial, il suffit d'écrire: $\sigma_s = \frac{\sigma_1}{\sqrt{3}}$, et $\dot{\gamma} = \gamma_1 \sqrt{3}$.

(b) Domaines de comportement

Pour ce qui est des grandes généralités sur le comportement, le lecteur se reportera à l'ouvrage original déjà cité. Nous allons maintenant volontairement nous restreindre aux domaines de comportement et mécanismes de déformation susceptibles de nous concerner. En examinant la carte du fer pur (figure. III.3), on peut alors distinguer trois domaines majeurs :

— I Les basses températures ($T/T_m < 0,2$, soit moins de 100°C pour les FeCrAl) où la friction du réseau contrôle le glissement des dislocations entraînant une viscoplasticité dite de basse température.

— II Le domaine du fluage-dislocations ou fluage "puissance" (T élevées, σ élevées).

— III Le domaine du fluage diffusion (T élevées, σ faibles).

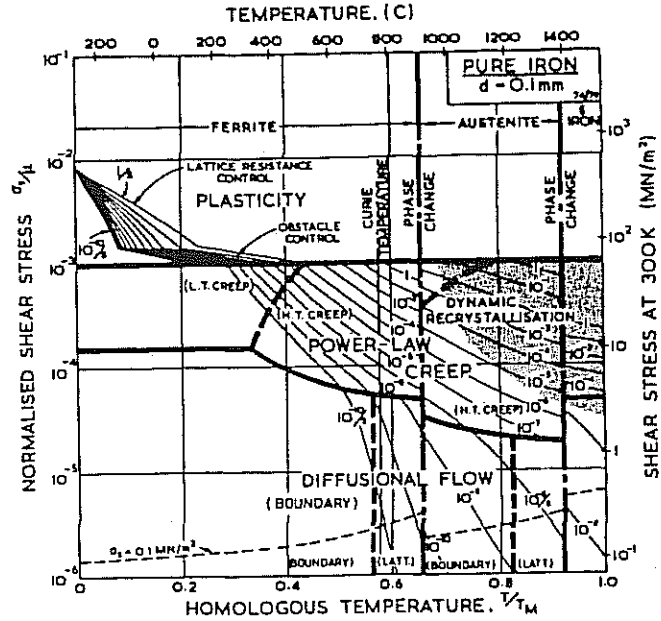
Examinons un peu plus en détail les mécanismes de déformation associés à chacun de ces domaines.

I Les basses températures

A basse température, il est connu que les métaux ferritiques présentent un comportement "viscoplastique" ou plasticité retardée dû à l'activation thermique du glissement des dislocations. A ces températures, les dislocations les plus fréquentes sont de type vis et leur déplacement est freiné par la friction du réseau lors du franchissement des vallées de Peierls. Le franchissement de ces obstacles étant thermiquement activé, le matériau a un comportement en apparence viscoplastique. De manière schématique, on peut écrire (Ashby Frost 82) (μ est le module de cisaillement, τ_p la contrainte de franchissement des vallées de Peierls:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_p \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^2 \exp - \left\{ \Delta F_p \left[1 - \left(\sigma_s / \hat{\tau}_p \right)^{3/4} \right]^{4/3} \right\} \quad (III.1)$$

σ_s est la contrainte déviatorique équivalente, ΔF_p est l'énergie d'activation de franchissement de l'obstacle (diffus) sans contrainte extérieure.



III.3 Carte du fer pur (D'après Ashby 82).

Le terme $\left(\frac{\sigma_s}{\mu}\right)^2$ traduit la relation entre densité de dislocations mobiles et la contrainte.

Des valeurs typiques des constantes apparaissant dans cette relation sont:

$$\dot{\gamma}_p \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$\Delta F_p \approx 0,1\mu b^3$ b étant le vecteur de Burgers d'une dislocation vis, μ le module de cisaillement du matériau.

$$\hat{\tau}_p \approx 10^{-2}\mu$$

Cette relation montre une dépendance de la contrainte et de la température sur la vitesse de déformation. La figure III.4 illustre le comportement typique d'un tel métal.

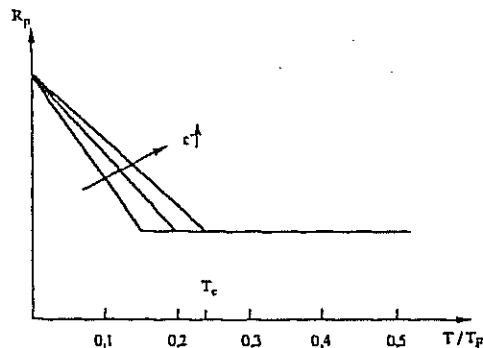


Fig. III.4 Fluage basse température. Limite élastique (R_p) en fonction de T/T_f .

Si ce type de comportement n'est généralement pas critique pour la tenue de la structure (la composante viscoplastique de la déformation est trop réduite), il n'en est pas moins important pour la tenue à la corrosion, comme il est souligné par Spear et Polonis (94). De plus, cette viscoplasticité peut s'avérer gênante pour la détermination pratique des caractéristiques mécaniques à froid. Une étude complète du matériau nécessite donc de quantifier l'importance de ce phénomène.

Au delà d'environ 150°C, les dislocations les plus stables ne sont plus les vis mais les coins dont la mobilité n'est plus entravée par la friction du réseau mais par les obstacles discrets. Ceci entraîne une faible décroissance de la limite d'élasticité jusqu'à environ 300°C: C'est le *palier athermique*.

Au delà de 300°C ($T/T_m \approx 0,3$), c'est la diffusion qui prend le relais en permettant aux dislocations de franchir les obstacles (réseaux de Frank, particules) et l'on rentre dans le domaine du **fluage haute température**. Les mécanismes physiques de la déformation (et donc les lois de comportement) dépendent alors d'un grand nombre de variables physiques : Des variables thermodynamiques externes telles que la température, la vitesse de déformation et la contrainte ainsi que des variables internes caractérisant l'état microstructural de l'alliage (déformation cumulée, taille de grain, précipitation etc...).

Dans notre cas nous allons distinguer deux grands domaines : Celui des basses températures et fortes contraintes — fluage dislocations — et celui des hautes températures et faibles contraintes — fluage diffusion.

Dans les deux cas on essaiera de se ramener à une loi du type $\dot{\gamma} \propto \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^m$.

Les facteurs de proportionnalité et l'exposant m peuvent dans un grand nombre de cas être associés à des mécanismes physiques de déformation. Voici ceux que l'on a le plus de chance de rencontrer dans les alliages FeCrAl.

II Fluage dislocations

Bien que le glissement des dislocations soit encore à l'origine de la quasi totalité de la déformation, la vitesse de déformation devient contrôlée par la montée des dislocations que rend possible la diffusion de lacunes ou d'ions ce qui permet de relancer le processus de déformation. Dans le cas idéal (diffusion en volume, localisation parfaite de la contrainte macroscopique sur la dislocation, proportionnalité entre vitesse de montée et vitesse de la dislocation), on obtient :

$$\dot{\gamma} = AD_v \frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^3 \quad (III.2)$$

A est de l'ordre de l'unité. Un autre modèle courant, originellement proposé par McLean considère que le fluage résulte d'un équilibre entre écrouissage par accumulation de déformation et restauration. Ce modèle conduit à une loi macroscopique analogue avec un exposant de contrainte égal à 4.

Les matériaux obéissant à cette loi sont peu fréquents mais nombreux sont ceux qui suivent une loi similaire :

$$\dot{\gamma} = A' D_v \frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^n \quad (III.3)$$

Les valeurs de la constante adimensionnelle A' peuvent alors être très différentes (jusqu'à 10^{15}) et l'exposant n varie quand à lui entre 3 et 10. Phénoménologiquement on a constaté une dépendance entre A et n pour différentes classes de matériaux (Ashby, Brown). Ce type de fluage ("fluage haute température") est observé dans le cas du fer pur, l'exposant correspondant étant assez élevé, de l'ordre de 7.

Pour des températures plus faibles, ce type de loi peut être modifié afin de prendre en compte la diffusion le long du coeur des dislocations. On a alors :

$$\dot{\gamma} = A' D_{\text{eff}} \frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^n \quad (III.4)$$

$$\text{avec } D_{\text{eff}} = D_v \left[1 + \frac{10a_c}{b^2} \left(\frac{\sigma_s}{\mu} \right)^2 \frac{D_c}{D_v} \right] \quad (III.5)$$

où $a_c \approx 2\delta^2$, δ étant l'épaisseur du joint de grain. Ce domaine ("fluage basse température"), quoique réduit, a été observé pour le fer pur.

III Fluage diffusion

A haute température et faibles contraintes le matériau peut se déformer sans glissement des dislocations. La différence d'état de contrainte entre les faces d'une éprouvette sollicitée mécaniquement entraîne un flux diffusionnel d'atomes et de lacunes (figure III.6). Les atomes migrent des zones en compression vers les zones en traction, le flux de lacunes s'effectuant dans le sens inverse. Quand la diffusion en volume prédomine (hautes températures), c'est le fluage de Herring-Nabarro. Dans ce cas la vitesse de fluage varie en $1/d^2$.

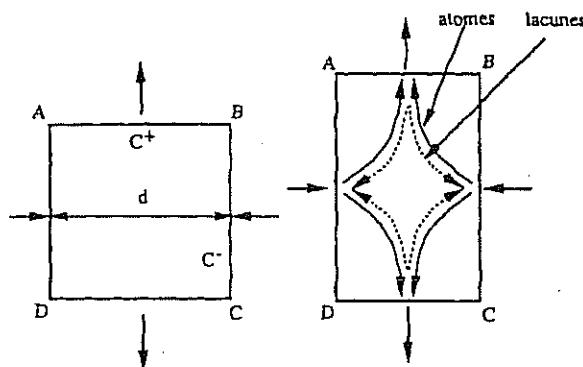


Fig. III.6 Flux de lacunes et de matière dans un grain idéalisé dans le cas du fluage diffusion (D'après Pineau, Zaoui et François 91).

Quand la diffusion dans les joints prédomine (températures plus faibles), c'est le fluage de Coble, la vitesse de déformation variant alors en $1/d^3$. On peut écrire de manière synthétique

$$\dot{\gamma} = \frac{B\sigma_s\Omega}{kTd^2} D_{\text{eff}} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{avec } D_{\text{eff}} = D_v \left[1 + \frac{\pi\delta D_b}{d D_v} \right] \quad (\text{III.7})$$

$B = 42$ dans les modèles classiques. Dans le cas uniaxial, on remplace B par $B' = B/3 = 14$.

Cette formulation prend en compte les contributions respectives des grains et des joints et traduit bien la diminution des énergies d'activation de fluage observées à basse température (L'énergie d'activation de l'autodiffusion intergranulaire est environ 2 fois plus faible que celle correspondant à l'autodiffusion en volume). On peut enfin noter que ces modèles prédisent tous que le grain se déforme à peu près autant que le polycristal et ne change pas de voisins.

III.1.3 Domaines d'étude

Si l'on replace la question des propriétés mécaniques du FeCrAl dans la problématique générale, il apparaît deux champs d'investigations distincts :

(a) Comportement anisotherme

Il s'agit de fournir les lois de comportement permettant de décrire la réponse de la structure alvéolaire à une sollicitation thermique (optique calcul de structure) ou du composite oxyde métal soumis à un cyclage thermique (contraintes résiduelles, rochet thermique).

Il faut alors déterminer l'évolution des propriétés mécaniques (majeures) avec la température (Module d'Young, contrainte d'écoulement) puis caractériser le comportement en fluage du matériau dans une gamme de vitesses définies par les vitesses de chauffage ou de refroidissement, soit de 10^{-3} à 10^{-5} s^{-1} environ.

(b) Comportement isotherme

Il s'agit là d'étudier plutôt les problèmes de stabilité dimensionnelle isotherme des feuillards en FeCrAl. Les températures concernées sont alors supérieures à 900°C et les vitesses de déformation et contraintes associées vont être très faibles.

Quand nous avons évoqué les problèmes de stabilité dimensionnelle isotherme dans le chapitre II, nous avons donné comme valeur typique de déformation 1% pour 100h à 1100°C . Les vitesses de déformation correspondantes sont de l'ordre de 10^{-7} s^{-1} . Nous avons représenté le domaine de comportement concerné sur la figure III.7. On peut constater que les contraintes correspondantes sont très faibles (de l'ordre du MPa).

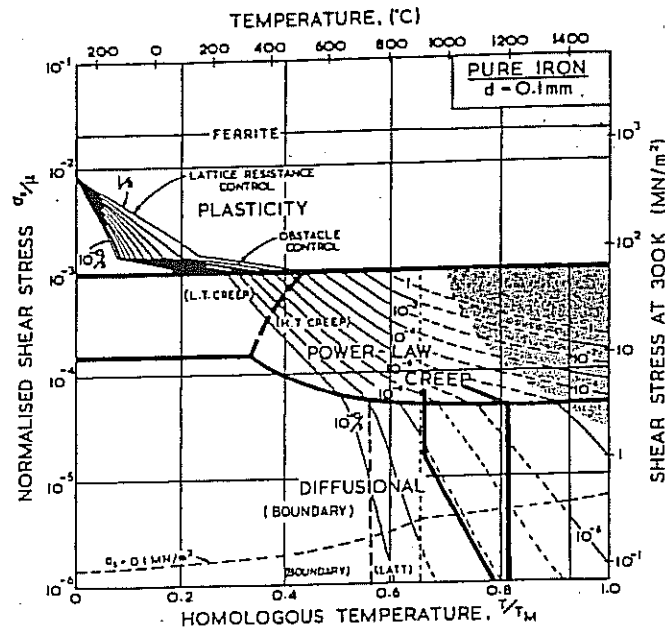


Figure III.7 Carte d'Ashby-Frost du fer pur modifiée (Domaine austénitique supprimé). Le domaine de sollicitation pour les problèmes de stabilité dimensionnelle est inclus dans le quadrilatère en trait épais.

Ainsi, après s'être fixé un matériau modèle et délimité un domaine de fonctionnement dans l'espace (σ, T) , on peut reformuler notre problème :

Peut-on prévoir dans ses grandes lignes le comportement du FeCrAl en feuille mince de l'ambiante à la température d'utilisation et, de manière plus approfondie, à haute température (800 à 1100°C) et basses contraintes à partir du matériau modèle qu'est le fer pur?

Cette question en soulève d'autres plus précises :

- (i) Quel va être l'effet des éléments d'alliage (Cr, Al) et des impuretés (C, N) sur les mécanismes de déformation?
- (ii) Les mécanismes généraux de déformation que nous avons exposés sont-ils toujours valides aux basses contraintes et plus particulièrement observera-t-on un seuil d'écoulement, problème généralement négligé pour les applications courantes?
- (iii) Quel va être l'effet de l'épaisseur du feuillard sur son comportement mécanique à chaud?

Nous allons essayer de répondre à ces questions de manière un peu plus détaillée.

III.1.4 Effets spécifiques

III.1.4.1 Effets métallurgiques

Tous les mécanismes de déformation que nous avons évoqués font intervenir de nombreuses grandeurs métallurgiques (coefficients de diffusion, vecteur de Burgers, volume atomique, module de cisaillement) toutes susceptibles d'être modifiées par l'addition d'éléments d'alliage ou d'impuretés.

Plus particulièrement les éléments en solution solide (ici Cr, Al, Si) modifient nombre de grandeurs physiques, telles que le module d'Young, et le paramètre de maille mais l'effet le plus significatif sur le comportement en fluage concerne les coefficients de diffusion.

(a) Généralités

On peut distinguer l'effet des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels) sur le coefficient de diffusion qui intervient dans les lois de fluage de l'effet de "traînage visqueux" qu'entraîne une atmosphère de solutés "rapides" (exemple le carbone) avoisinant les dislocations et qui est responsable de phénomènes bien connus comme l'effet Portevin-Le Chatelier.

Le coefficient de diffusion introduit dans les lois de fluage correspond, dans le cas d'un métal pur, au coefficient d'autodiffusion. Quand on a affaire à plusieurs éléments, la situation se complique : Quel coefficient de diffusion faut-il choisir pour décrire le transport de matière intervenant lors du fluage?

Pour un système binaire, on adopte (Adda 86, Burton 73) un coefficient de diffusion effectif \bar{D} exprimant le transport de matière à composition constante sous l'effet d'une force thermodynamique telle que la contrainte dans le cas du fluage diffusion. Dans ce cas on écrit :

$$\bar{D} = \frac{D_A D_B}{D_A x_B + D_B x_A} \quad (III.8)$$

C'est une conséquence de la relation de Darken. D_A et D_B sont les coefficients de diffusion des traceurs dans l'alliage, alors que x_A et x_B sont les fractions atomiques respectives des deux constituants.

Pour déterminer D_A et D_B on peut alors distinguer les alliages dilués des alliages concentrés.

Pour un alliage dilué, (moins de 5%at), l'effet du soluté sur la diffusivité peut être souvent considéré comme linéaire. Par ailleurs, un soluté "rapide" augmente les coefficients d'autodiffusion du solvant et d'interdiffusion d'un alliage. La figure III.8 représente les coefficients de diffusion en volume de divers éléments dans le fer (fer- α à basse température, fer- γ au dessus de 912°C). On peut observer que les éléments légers Al et Si diffusent bien plus vite que Cr ou Ni. Ces derniers, proches du fer, ne vont donc pas modifier significativement le comportement en fluage de l'alliage tant que l'on conserve la même structure cristalline.

Pour des solutions concentrées le calcul du coefficient de diffusion est plus compliqué et il n'y a pas de règles simples.

Quand les solutés sont nombreux, on peut généraliser la relation III.8 sous forme tensorielle (Philibert 85, Burton et Bastow 73). Il apparaît alors des termes de couplage. Si ces derniers sont significatifs, l'analyse peut devenir extrêmement complexe et l'on peut observer des phénomènes paradoxaux comme la diffusion d'un élément contre son gradient de concentration (uphill diffusion).

(b) Cas de l'alliage FeCrAl

Comment varie la "vitesse de diffusion" équivalente de l'alliage qu'il faut utiliser dans les lois de comportement?

Les implications de la relation III.8 sont importantes : Dans le cas d'un alliage binaire dont l'un des composants diffuse beaucoup plus vite que l'autre, ($D_B \gg D_A$) la vitesse de diffusion de l'alliage est celle du composant le plus lent.

Néanmoins, l'alliage que nous étudions contient un grand nombre d'éléments d'addition (Cr, Al et Si) ce qui rend l'analyse beaucoup plus complexe et nécessite en théorie la connaissance d'un grand nombre de paramètres expérimentaux. Si l'on s'appuie sur la figure III.8, on peut négliger l'effet du chrome. Si, par ailleurs on englobe les espèces "rapides" silicium et aluminium et que l'on suppose qu'il n'y a pas de couplage majeur entre les éléments, on peut considérer l'effet de la teneur en Al sur FeAl et admettre que c'est la vitesse de diffusion de l'élément le plus lent qui pilote le transport, soit la vitesse de diffusion de Fe dans FeAl.

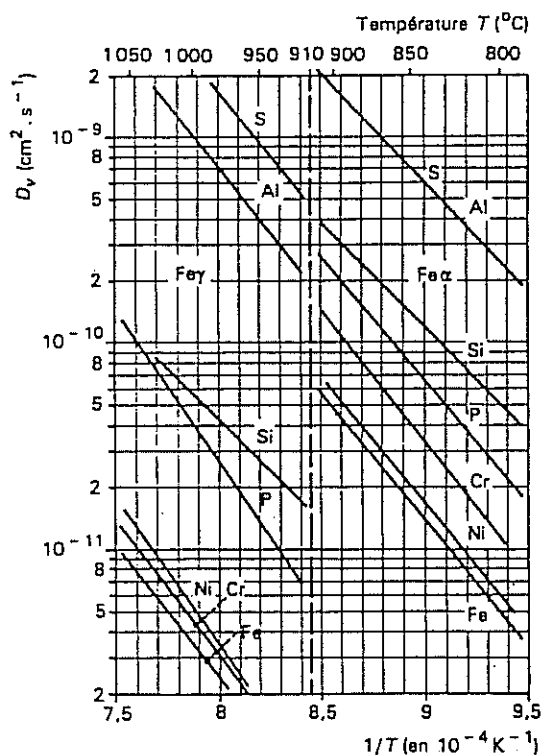


Fig. III.8 Valeurs comparées des coefficients d'hétérodiffusion dans le fer (D'après Tech. Ing. M55-28 fig.30)

(c) Coefficient de diffusion du fer dans Fe-Al suivant les teneurs en aluminium

La teneur élevée en aluminium dans le FeCrAl fait que l'on a affaire à un alliage concentré (teneurs initiales de l'ordre 10% at), par opposition à un alliage dilué, ce qui rend les prévisions théoriques hasardeuses. De surcroît, pour un alliage quaternaire comme celui qui nous intéresse, le calcul est inextricable, c'est pourquoi nous nous sommes référés aux données bibliographiques (RAG. 81, Adda 86) sur la diffusion de ^{59}Fe dans divers alliages FeAl que nous avons réunies sur la figure III.9.

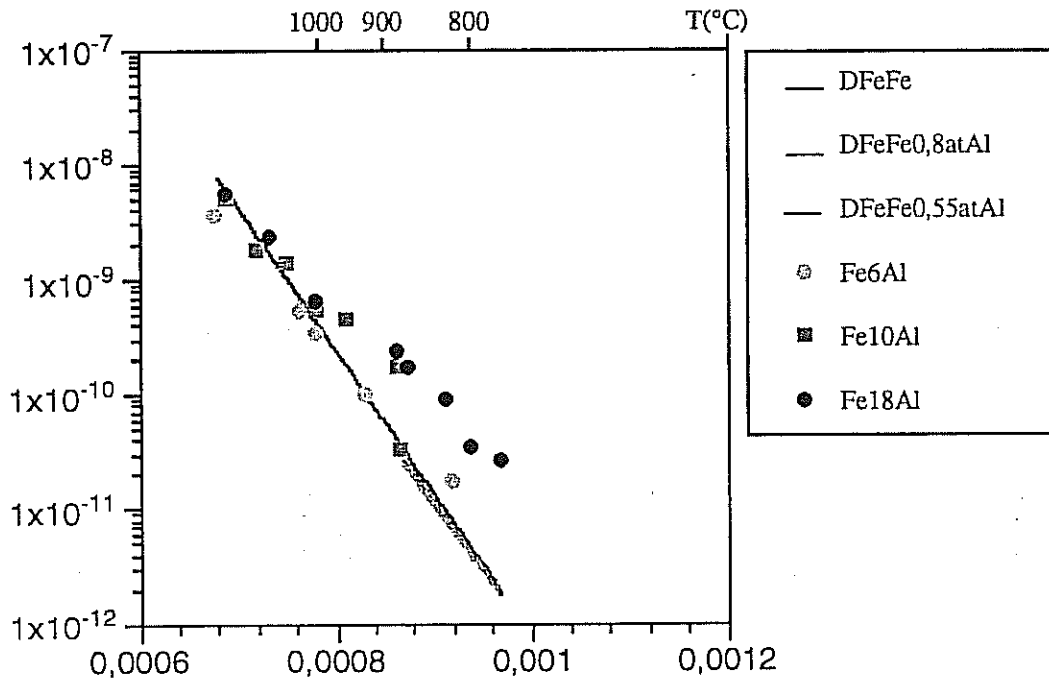


Fig. III.9 Evolution de $D_{\text{Fe}-x\text{Al}}$ en fonction de x (teneur massique).

On peut noter qu'à l'instar du fer pur (figure III.2), la discontinuité au passage de la température de Curie est importante. Comme pour le FeCrAl cette dernière est relativement basse (550-600°C), il faudra s'ajuster aux coefficients du domaine paramagnétique.

Avec 10 à 18 m% d'Al, la diffusivité de ^{59}Fe est supérieure à celle du fer pur de près d'une décade pour les faibles températures ($T < 900^\circ\text{C}$) mais cet écart décroît progressivement pour s'annuler à partir de 1050°C environ. L'énergie d'activation apparente décroît avec la teneur en aluminium, peut être à cause de la dilatation du réseau.

Pour des teneurs en aluminium inférieures à 6% l'effet d'alliage est mineur c'est pourquoi nous le négligerons dans un premier temps. De plus, même si le coefficient de diffusion en volume augmente significativement (typiquement d'un ordre de grandeur), la diffusion aux joints de grain ne risque pas, elle, d'évoluer de manière majeure : En conséquence, si l'on calcule le coefficient de diffusion effectif, la variation est au plus d'un facteur 2 pour les températures qui nous intéressent.

III.1.4.2 Comportement aux faibles contraintes

Le comportement des matériaux à basses contraintes peut significativement différer du comportement prévu par les modèles classiques (fluage diffusion) et ce d'autant plus que la taille de grain est faible. En effet, quand la densité de joints de grains est élevée, la déformation peut être contrôlée par des "réactions d'interface": C'est le cas de certains alliages superplastiques ou de céramiques à grains fins (Lavaste 93) présentant des tailles de grain généralement inférieures à 20 μm .

Dans ce cas, la structure du joint revêt un intérêt particulier et la présence d'impuretés ou de particules intergranulaires peut considérablement modifier le comportement du polycristal. Le cas limite est celui des ODS qui peuvent présenter des contraintes d'écoulement extrêmement élevées (20-30MPa) en regard des contraintes d'écoulement de la matrice seule (de l'ordre du MPa).

Par ailleurs, aux températures considérées, on a pu observer que la microstructure était instable (croissance des grains, redissolution ou coalescence des précipités). Ces évolutions microstructurales risquent d'interagir avec le comportement mécanique causant ainsi des transitoires significatifs.

(a) Lois de comportement

Pour de faibles tailles de grains (typiquement 10 μm et moins) et de faibles valeurs de contraintes (de l'ordre de $10^{-4}\mu$), on peut observer un comportement différent de celui prévu par les théories classiques de fluage diffusion. Ces théories prévoient en effet que les joints de grains se comportent comme des sources et puits parfaits de lacunes. Ce n'est pas toujours le cas et l'on peut observer un contrôle du fluage par des "réactions à l'interface" ("interface reaction control"), c'est à dire au niveau des sources et des puits que sont les joints de grain.

(i) Modèle de Burton (71)

Parmi les modèles microscopiques proposés on peut citer celui de Burton qui considère qu'en régime permanent, la vitesse de déformation peut ne plus être pilotée par la mobilité des défauts ponctuels dans le cristal mais par leur vitesse de formation. En effet, comme les joints ne sont pas des sources inépuisables de défauts (lacunes, dislocations) il faut en créer de nouveaux pour entretenir le fluage.

Comme exemple de sources (observées) on peut mentionner les générateurs de dislocations "spiraux" décrits en 1950 par Burton, Cabrera et Frank. La vitesse de production de défauts est alors la grandeur qui pilote la vitesse macroscopique de fluage du matériau. Ce type de phénomène conduit à une dépendance :

$$\dot{\gamma} \propto \frac{\sigma^2}{d}$$

On peut remarquer la dépendance en $1/d$, significativement différente du $1/d^2$ du fluage Herring-Nabarro ou $1/d^3$ du fluage Coble.

La mise en équation du processus physique conduit à l'expression suivante pour une sollicitation uniaxiale :

$$\dot{\epsilon} = \frac{P_c(Z-1)b\Omega D}{8\pi E k T} \frac{\sigma^2}{d} \quad (III.9)$$

P_c est la probabilité de trouver un cran sur la dislocation, Z est la coordinance (8 pour un cubique centré), Ω est le volume atomique, D est le coefficient de diffusion et E est l'énergie d'une dislocation dans le joint de grain.

Généralement, on admet que :

$$E \approx \frac{\mu b^2}{2} \frac{1}{10}, \quad (III.10)$$

c'est à dire le dixième de l'énergie élastique d'une dislocation dans le cristal. Une autre façon de retrouver ce résultat est de considérer leur vecteur de Burgers inférieur à la valeur normale d'à peu près un facteur 3.

P_c peut être estimée (Ardell 64) à $\exp(-(U_c - \gamma_j b^2)/kT)$, (γ_j étant l'énergie du joint supposée moitié plus faible que l'énergie de surface 1 J/m²) soit environ 0,1.

Nous avons représenté sur la figure III.9 les comportements en fluage respectifs d'un matériau à gros grain et d'un matériau à petits grains.

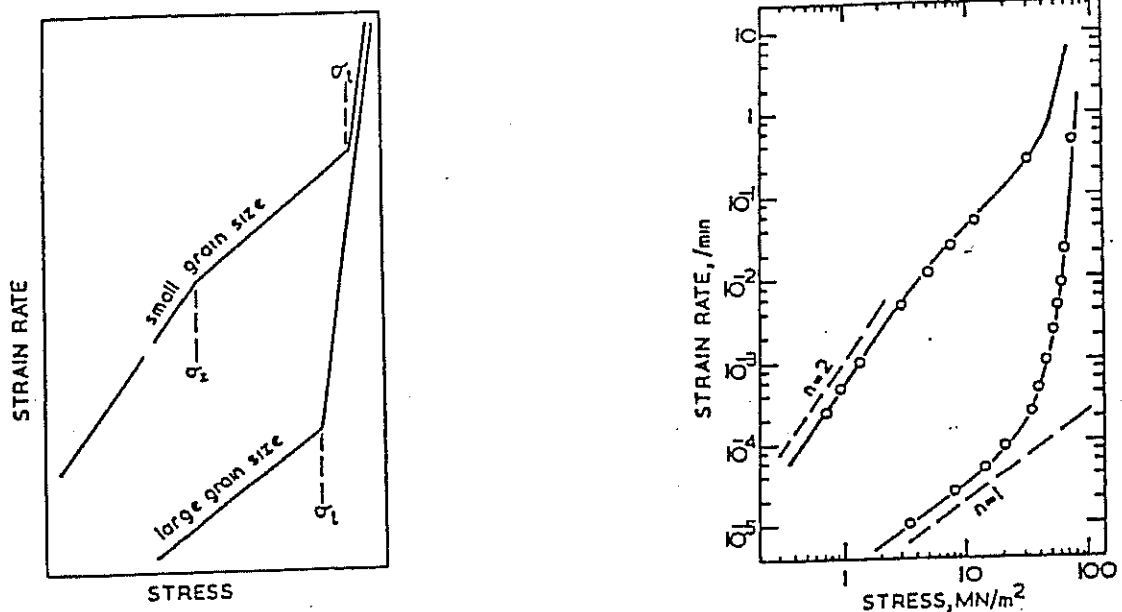


Fig. III.9 Contrôle par réaction d'interface et effet de la taille de grain sur un alliage Sn5%Bi (d'après Alden 67).
A gauche, les prévisions du modèle, à droite les résultats expérimentaux.

(ii) *Modèle d'Arzt, Ashby et Verrall (82)*

Ashby, Arzt et Verrall (82) considèrent la déformation provoquée par la montée des dislocations de joint de grain liée aux échanges de lacunes. Cette dernière peut être toutefois entravée par la présence d'impuretés exerçant une force de rappel conduisant à un "traînage visqueux". Chaque dislocation de vitesse v vérifie alors une équation de mobilité :

$$v = MF = M\sigma^i b_b \quad (III.11)$$

La contrainte restante pour activer la diffusion est $(\sigma - \sigma^i)$. Comme la vitesse de déformation peut être reliée à v par une équation d'Orowan, on peut finalement écrire, de manière uniaxiale :

$$\dot{\epsilon}^{irc} = \frac{\frac{14D_{eff}\Omega}{kTd^2}}{\left(1 + \frac{21\Omega D_{eff}}{kTd\rho_b b_b^2 M}\right)} \sigma = \frac{\dot{\epsilon}^d}{\left(1 + \frac{21\Omega D_{eff}}{kTd\rho_b b_b^2 M}\right)} \quad (III.12)$$

On peut fournir des relations plus explicites pour ρ_b et M . Une hypothèse classique est que ρ_b dépend linéairement de la contrainte (Burton 72) et M de la vitesse de diffusion du soluté D_s (on suppose $D_s = D_b$) et de sa concentration C_0 (Arzt 82) :

$$\rho_b = \frac{\alpha}{\mu b_b} \sigma \quad (III.13)$$

$$M = \frac{D_b \Omega}{\beta k T b^2 C_0} \quad (III.14)$$

ou α est une constante ($\alpha \approx 0,5$) et β un coefficient dépendant de l'impureté.

Ainsi, si M est élevée, on retrouve le fluage diffusion classique. Si M est faible, on tend vers un contrôle par réaction à l'interface et enfin si $M = 0$ le fluage est stoppé. Le résultat est analogue à celui de Burton dans le sens où il prévoit une dépendance en $1/d$ de la vitesse de déformation, un exposant de Norton différent de 1, égal à 2 si l'on considère que ρ_b est proportionnel à σ , et un seuil tant que $M = 0$. Il est différent dans le sens où il prévoit une évolution continue entre les 2 régimes.

Par ailleurs, dans le cas où le seuil σ_0 n'est pas négligeable, on peut utiliser la même relation en remplaçant σ par $(\sigma - \sigma_0)$ — solide de "Bingham". On a alors :

$$\dot{\epsilon}^{irc} = \frac{\frac{14D_{eff}\Omega}{kTd^2}(\sigma - \sigma_0)}{\left(1 + \frac{12b\mu}{d(\sigma - \sigma_0)} \frac{D_{eff}}{D_b} \beta C_0\right)} \quad (III.15)$$

(iii) *Cas de la superplasticité*

Les modèles que nous avons exposés ont été essentiellement validés sur des matériaux à grains très fins pour lesquels les phénomènes d'interface deviennent sensibles et en particulier les alliages

métalliques superplastiques. Comme ces derniers subissent des déformations très importantes (pour des opérations de mise en forme par exemple), la cinématique des grains devient un aspect essentiel. En effet, les modèles de fluage diffusion classique supposent que les grains se déforment de manière homogène et ne changent pas de voisins.

Ashby et Verrall (73) ont étudié le glissement relatif des grains les uns sur les autres à l'aide d'un modèle bidimensionnel et montré qu'il était accomodé par transport de matière près des joints. Les relations qu'ils déterminent sont analogues à celle de Coble ou de Herring Nabarro mais prévoient des vitesses environ 7 fois supérieures. Néanmoins, ce modèle n'est valable que pour de grandes déformations ($\epsilon > 0,55$), les modèles classiques constituant une limite pour de petites déformations.

Gifkins (76) a développé un modèle tridimensionnel de grains susceptibles de glisser les uns par rapport aux autres. Toutefois, le mécanisme physique invoqué n'est plus la diffusion mais le mouvement de dislocations dans une zone proche du joint de grain (mantle), le coeur du grain (core) n'étant pas affecté. En régime stationnaire, on a alors la loi uniaxiale suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{64D_b b^3}{\mu kT} \frac{\sigma^2}{d^2} \quad (III.16)$$

Par ailleurs, le modèle de Gifkins ne prévoit pas de seuil d'écoulement et est théoriquement valide pour tout niveau de déformation.

(b) Seuils d'écoulement

(i) Matériau pur

Une autre conséquence de ce type de comportement est l'existence d'un seuil d'écoulement très faible (10^{-5} à $10^{-6}\mu$) mais dont l'existence est importante pour l'étude de la stabilité dimensionnelle du substrat.

Dans le cas du modèle de Burton, ce seuil est inversement proportionnel à la taille de grain car cette dernière limite le rayon de nucléation critique du générateur de dislocations. On a alors approximativement :

$$\sigma_0 = \frac{2E}{bd} \approx 0,1 \frac{\mu b}{d} \quad (III.17)$$

On peut remarquer que ce seuil est quasiment indépendant de la température (à la variation de E donc μ près). Au delà de ce seuil, on peut avoir un fluage contrôlé par les réactions d'interface. Le domaine correspondant est alors borné par le fluage diffusion.

Le modèle d'Ashby, Arzt et Verrall (82) prévoit aussi un seuil. Le déplacement des dislocations de joints de grain à la surface de grains nécessite de leur part une fluctuation de longueur consommatrice d'énergie. On en déduit alors un seuil valant :

$$\sigma_0 = \frac{0,4\sqrt{2}E}{b_b d} \approx 0,1 \frac{\mu b}{d} \quad (III.18)$$

Ce seuil est très proche du seuil proposé par Burton.

Le modèle de matériau superplastique d'Ashby et Verrall suppose aussi l'existence d'un seuil associé aux fluctuations de longueur des joints de grain (dans le modèle bidimensionnel) de niveau toutefois très faible (un ordre de grandeur inférieur aux seuils associés au contrôle par réactions d'interface).

(ii) Influence des particules

Ces dernières peuvent épingler les dislocations de joint de grains. Par analogie avec la contrainte d'Orowan on peut écrire :

$$\sigma_0 = \frac{2E}{bl} = 0,1 \frac{\mu b}{l} \quad (III.19)$$

l étant la distance moyenne entre les particules.

L'étude microstructurale a révélé un certain nombre de précipités: principalement des carbures de chrome et de fer (du type $M_{23}C_6$) et des nitrures d'aluminium AlN . Ces derniers sont "gros" (1 à 10 μm) et suffisamment espacés pour que l'on puisse négliger leur effet sur le comportement. Les carbures, bien qu'en faible fraction volumique sont plus nombreux car de petite taille. Evaluons leur espacement moyen (Lavaste 93).

Supposons que les grains ferritiques sont sphériques et de même taille. Soient:

f la fraction volumique de la phase intergranulaire

r le rayon des particules intergranulaires

l la distance entre particules

R le rayon des grains

n le nombre de particules par grain

On a alors :

$$n = 2f \left(\frac{R}{r} \right)^3 \quad (III.20)$$

En faisant intervenir l'angle solide Ω défini par le demi-angle au sommet θ , on obtient alors :

$$n = \frac{2}{(1 - \cos \theta)} \quad (III.21)$$

On pose enfin :

$$l = 2R\theta \quad (III.22)$$

Calcul de f : Considérons une teneur massique initiale en carbone d'environ 100 ppm. Comme la solubilité du carbone dans la ferrite est très faible à l'ambiante (2ppm) et que le traitement de recuit est destiné à faire précipiter tout le carbone, on admettra que les 100 ppm initiaux se retrouvent sous forme de carbures $M_{23}C_6$. Comme $M = Fe$ ou Cr , éléments de masses molaires proches, on peut écrire : $M_{carbures} = 17,6.m_C(\%) = 1,76 \cdot 10^{-3}$.

La densité de ces carbures est proche de celle du fer (6,97 pour $Cr_{23}C_6$, (Westgren,1933)): leur fraction volumique est donc environ égale à leur fraction massique, soit 210^{-3} .

Les observations en microscopie en transmission ont révélé que la plupart des carbures étaient de petite taille, environ $0,5 \mu m$ et que la moitié environ était en position intergranulaire. On peut alors calculer l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre particules l:

Application:

$$G = 2R \approx 16 \mu m$$

$$f \approx 0,5 \cdot 210^{-3} = 10^{-3}$$

$$\text{D'où } n \approx 65 \text{ et } l \approx 5 \mu m.$$

Un tel espacement est à l'origine d'un seuil d/l fois supérieur à celui dû au grain seul, soit environ 3 fois supérieur.

Le problème est différent sur le matériau vieilli pour lequel la microstructure a évolué. La loi d'évolution de la densité de particules intergranulaires n'est pas simple car dans un premier temps les carbures coalescent ou reprécipitent aux joints de grain lors du refroidissement, ce qui peut maintenir une forte densité de particules intergranulaires. Par contre au delà de 1000, 1100°C la concentration en particules diminue fortement (coalescence, redissolution dans la matrice), ce qui avec le grossissement de grain ne peut que diminuer la valeur du seuil.

III.1.4.3 Effets d'épaisseur

La faible épaisseur du feuillard pose un certain nombre de problèmes à froid comme à chaud. Un premier facteur est lié au procédé de fabrication, le laminage, qui en induisant une texture modifie les propriétés élastiques et plastiques du matériau. De manière générale, la manière dont vont se localiser les contraintes macroscopiques va différer du matériau massif.

Ces phénomènes vont s'amplifier sur le matériau vieilli car les grains traversent alors toute l'épaisseur du feuillard ce qui nous éloigne de l'état polycristallin. Le facteur de Taylor correspondant n'est pas de détermination facile.

(a) Fluage de fils et feuilles minces

L'influence de la microstructure sur le comportement en fluage à haute température a été étudié depuis fort longtemps. En effet, en 1948 Herring (48) a étudié le fluage diffusion pour diverses configurations microstructurales : Matériau massif aux grains quasi-sphériques mais aussi fil de structure "bambou", c'est à dire avec un seul grain dans l'épaisseur. L'influence de la géométrie du joint de grain a été examinée (irrégularités).

Il apparaît que des modifications des lois habituelles sont nécessaires et qu'en particulier, dans le cas du fluage par diffusion en volume (fluage Herring Nabarro), la dépendance en taille de grain de la vitesse de fluage n'est plus la même. On rappelle la loi classique du fluage diffusion en volume :

$$\dot{\epsilon} = B \frac{D\Omega}{kTd^2} \sigma$$

B vaut classiquement 14, ce qui correspond à un grain sphérique avec relâchement des contraintes tangentielles.

Dans le cas du fil "bambou" idéal, on obtient par des méthodes analytiques inspirées de l'électrostatique une relation analogue :

$$\dot{\epsilon} = B \frac{D\Omega}{kTdL} \sigma \quad (III.23)$$

Le coefficient *B* est dans ce cas une fonction complexe de *L/R* mais pour des valeurs classiques de ce rapport (*L/R* > 1), *B* est proche de 10, sa valeur asymptotique étant de 12,35. Pour des joints de grain de géométrie irrégulière, *B* augmente d'un facteur 2 ou 3.

Gibbs (1966) a étudié le cas du polycristal plan; l'effet est analogue mais le facteur correctif est moins important que pour le fil "bambou".

$$\dot{\epsilon} = 7,48 \frac{D\Omega}{kTde} \sigma \quad (III.24)$$

Dans le cas où la diffusion est intergranulaire, on a :

$$\dot{\epsilon} = 12 \frac{\delta D_j \Omega}{kTde^2} \sigma \quad (III.25)$$

Ainsi, dès que le grain traverse le feuillard dans son épaisseur, toute croissance supplémentaire modifiera peu la vitesse de fluage, dans un rapport 1/d.

Dans le cas d'un véritable monocristal le comportement en fluage devient très sensible aux conditions aux limites. La présence d'oxyde ou d'un dépôt d'un autre métal peuvent considérablement réduire les vitesses de déformation (Pickus et Parker 51). Ces phénomènes ont été aussi observés dans un autre contexte : La mesure des énergies de surface.

(b) Effet de l'énergie de surface

Historiquement, on a utilisé le fluage diffusion de fils ou de feuilles minces pour mesurer des tensions superficielles. En effet, à haute température, le fil aura tendance à se raccourcir pour diminuer son énergie de surface. De manière générale, on a :

$$\frac{\partial F}{\partial s} = \gamma \quad (III.26)$$

γ étant l'énergie de surface de l'interface métal-vapeur, *F* l'énergie libre du système, *s* la surface.

On a alors : $F = (\sigma:\epsilon)se$

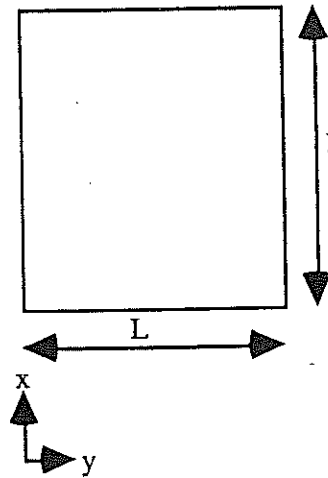


Fig. III.10: Plaque mince en traction suivant x.

Pour une feuille rectangulaire (figure III.10) soumise à un effort de traction uniaxial suivant x, on a, en négligeant les effets de bord :

$$s = 2Ll$$

Par ailleurs, la conservation du volume impose $\text{tr } \epsilon = 0$ et l'on a $\epsilon_{yy} = -\frac{\epsilon_{xx}}{2}$ soit :

$$ds = 2(Ldl + ldL) = s.(\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy}) = s \frac{\epsilon_{xx}}{2}$$

On en tire :

$$\sigma_{xx} = \frac{\gamma}{2e} \quad (\text{III.27})$$

Pour le fer pur, on a $\gamma = 2200 \text{ mJ/m}^2$, ce qui fournit un seuil apparent à l'écoulement du matériau de 0,225 MPa pour un feuillard de 45 μm d'épaisseur. On peut noter que toute impureté présente à la surface du feuillard ou des germes d'oxyde diminuent l'énergie de surface et sont donc sensés atténuer cet effet.

Cela n'est plus vrai quand l'oxyde se développe : La pression partielle d'oxygène (Hondros et Lake 1970) et les contraintes induites par la croissance même de la couche d'oxyde ont tendance à ralentir le fluage.

Au-dessus d'une déformation critique, l'oxyde s'endommage et l'analyse devient plus délicate. Schütze (90, 91) a déterminé pour toute une gamme de matériaux des vitesses de déformations critiques en dessous desquelles les fissures ont le temps de "cicatriser". On peut donc déformer le système métal-oxyde sans endommagement. En pratique, ces vitesses sont très réduites — de l'ordre de 10^{-8} s^{-1} — mais dans le cas d'un feuillard mince, l'oxyde est susceptible d'engendrer un seuil de fluage qui peut être important. Poirier (1976) considère que l'on peut parler dans ce cas de contrôle par réactions d'interface.

Toutefois la présence d'oxyde en surface peut également agir en limitant les processus de déformation basés sur le glissement intergranulaire.

III.2 ESSAIS MÉCANIQUES

Nous avons conçu et réalisé un dispositif d'essais mécaniques permettant de solliciter des feuillets minces à haute température. Il nous faut justifier ce choix.

Il aurait été en effet bien plus commode d'étudier le matériau massif à l'aide d'éprouvettes conventionnelles (plates ou cylindriques). Toutefois, cette approche n'aurait pas permis de déterminer (et quantifier) d'éventuelles différences de comportement entre feuillet fin et matériau massif, d'autant plus qu'il aurait été difficile d'obtenir des éprouvettes dans un état microstructural initial comparable. De plus, nous n'aurions pu étudier correctement les effets du vieillissement, et en particulier de l'oxydation, qui sont considérablement amplifiés par la très faible épaisseur du substrat.

Toutefois, si l'intérêt d'étudier le feuillet mince est indiscutable, sa faible épaisseur est, directement ou indirectement, à l'origine de nombreux problèmes de mise en oeuvre expérimentale :

- *Incertitude sur l'épaisseur.* A l'issue du skin pass, le feuillet présente une certaine rugosité, reflétant des fluctuations d'épaisseur locales qui sont en moyenne de $\pm 0,5 \mu\text{m}$, parfois davantage. De plus, on peut parfois observer des fluctuations plus macroscopiques pouvant atteindre $\pm 1 \mu\text{m}$. Il est par conséquent illusoire d'espérer déterminer l'épaisseur du feuillet (et d'éventuelles éprouvettes d'essais mécaniques) avec une précision supérieure à 3-4 %. Cumulée aux incertitudes classiques, l'erreur résultante contribue à une dispersion gênante sur les résultats expérimentaux, surtout à chaud.

- *Difficulté des essais mécaniques.* Les feuillets de $45 \mu\text{m}$ d'épaisseur se déforment sous leur propre poids comme du papier. La mise au point d'un dispositif extensométrique pour mesurer les déformations est donc délicate puisque ce dernier ne doit ni détériorer l'éprouvette, ni perturber la mesure. Ce problème est aggravé lors des essais à chaud en raison de la très faible inertie thermique du feuillet dont la température peut être altérée par le dispositif extensométrique. L'alignement des éprouvettes est aussi un problème car on ne peut appliquer les méthodes classiques.

- *Problème des éprouvettes vieilles.* Afin d'étudier les effets du vieillissement sur le comportement mécanique, il est nécessaire de préparer des éprouvettes uniformément vieilles, dans des conditions si possible reproductibles. En pratique, l'oxydation des éprouvettes dans un four est très dépendante des écoulements gazeux qui se créent autour de l'éprouvette, donc du dispositif expérimental. Il est donc difficile d'obtenir un état d'oxydation (et donc de vieillissement) homogène sur l'ensemble d'une éprouvette. Par ailleurs, il faut que ce montage permette de laisser séjourner l'échantillon dans le four pendant une longue durée à haute température sans que ce dernier ne se déforme sous son propre poids.

III.2.1 Comportement à basse température

(a) L'essai de traction

Les essais ont été réalisés sur éprouvettes fines et sur éprouvettes épaisses. Deux vitesses ont été adoptées: $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{s}^{-1}$ et $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{s}^{-1}$. On peut voir sur la figure III.11 un essai de traction typique. Les éprouvettes présentent après traction des bandes de cisaillement (figure III.12). La rupture, quand elle survient, est ductile et s'effectue le long d'une de ces bandes. Le tableau III.1 résume les résultats principaux, (module d'Young, limite élastique à 0.2% de déformation permanente, contrainte et déformation à la rupture), ainsi qu'une indication sur la dispersion des résultats.

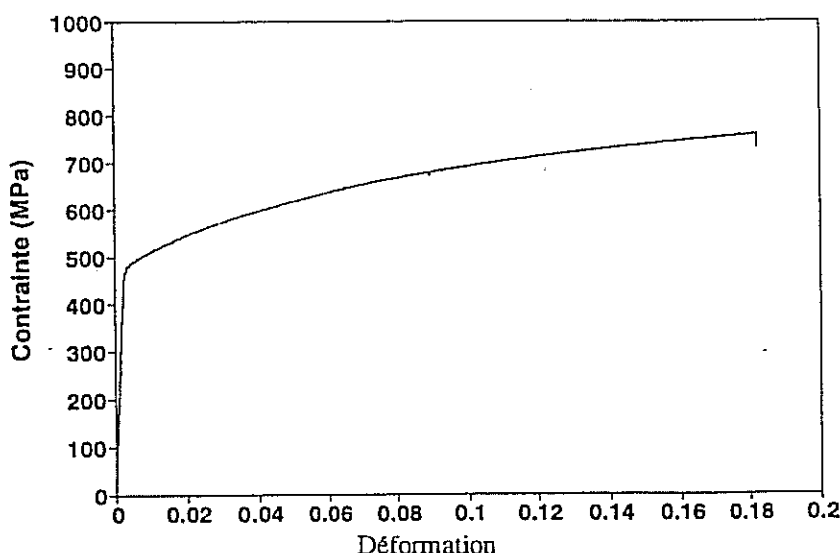


Fig. III.11 Essai de traction à 20°C. $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Déformations et contraintes vraies.

E(GPa)	R _p (0,2%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)
185±10	450	800	20-25*

* Données Sandvik

Tab III.1 Propriétés à froid d'un alliage Fe20Cr5Al. σ correspond à la contrainte vraie.

Néanmoins, lorsque l'on bloque l'éprouvette en déformation, on constate une chute de la contrainte : Le matériau relaxe. Cela est une manifestation du phénomène de viscoplasticité à basse température mentionné pour le fer pur. Afin de mettre cet effet davantage en évidence nous avons effectué une série d'essais spécifiques.

(b) Fluage à température ambiante, charge croissante.

La figure III.13 synthétise les essais de fluage réalisés à la température ambiante sur du feuillard mince brut. On peut remarquer l'étendue de la gamme de contraintes pour lesquelles on peut observer les effets de la viscoplasticité à basse température. Le seuil véritable d'écoulement du feuillard est d'environ 450 MPa, alors qu'un essai de traction à vitesse élevée ($3,7 \cdot 10^{-3}$) conduit à un seuil d'écoulement de 580 MPa.

(c) Evolution en température

Nous avons souhaité voir comment évoluait ce phénomène avec la température, afin de déterminer le début du palier athermique. Nous avons pour cela effectué des essais de fluage à 590 puis 555 MPa, de l'ambiante à environ 400°C. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figures III.14.



Fig. III.12 Bandes de cisaillement après un essai de traction à froid.

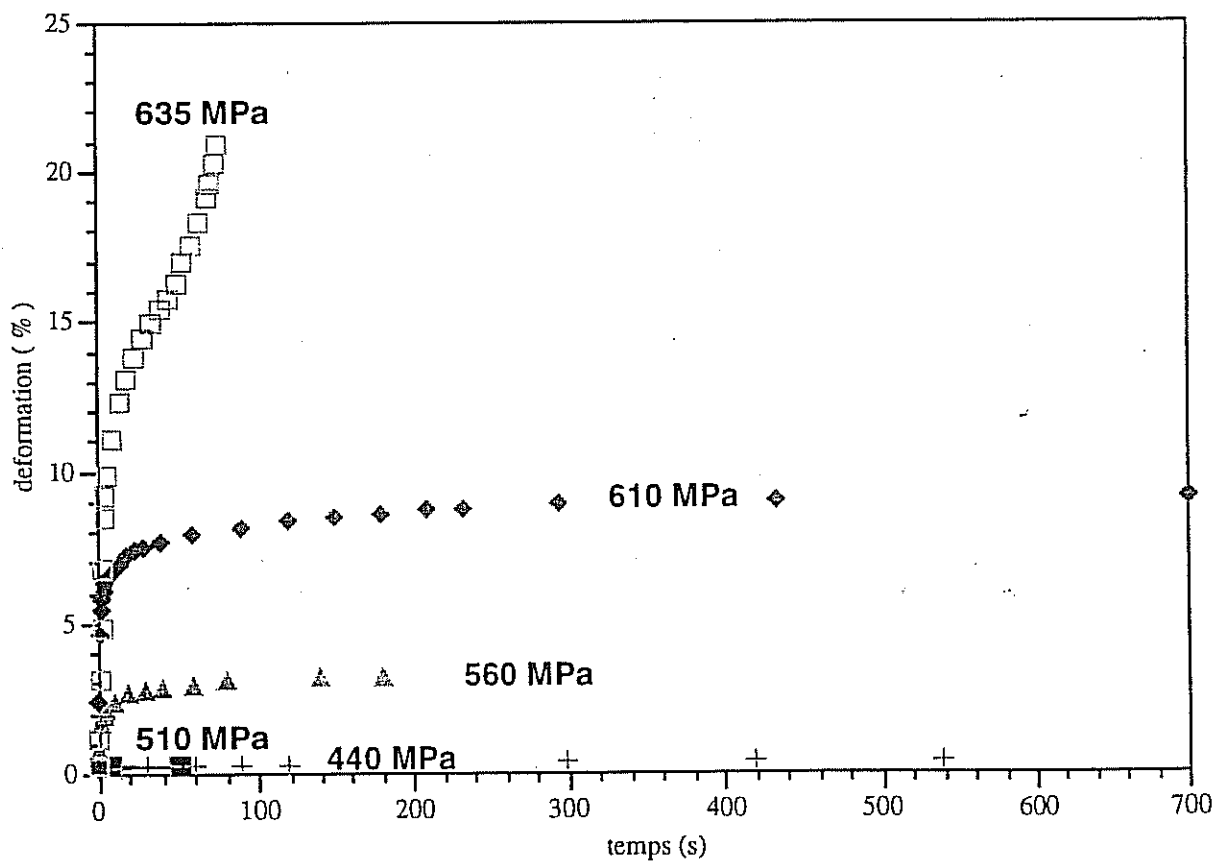


Fig. III.13 Fluage à température ambiante du feillard mince en FeCrAl.

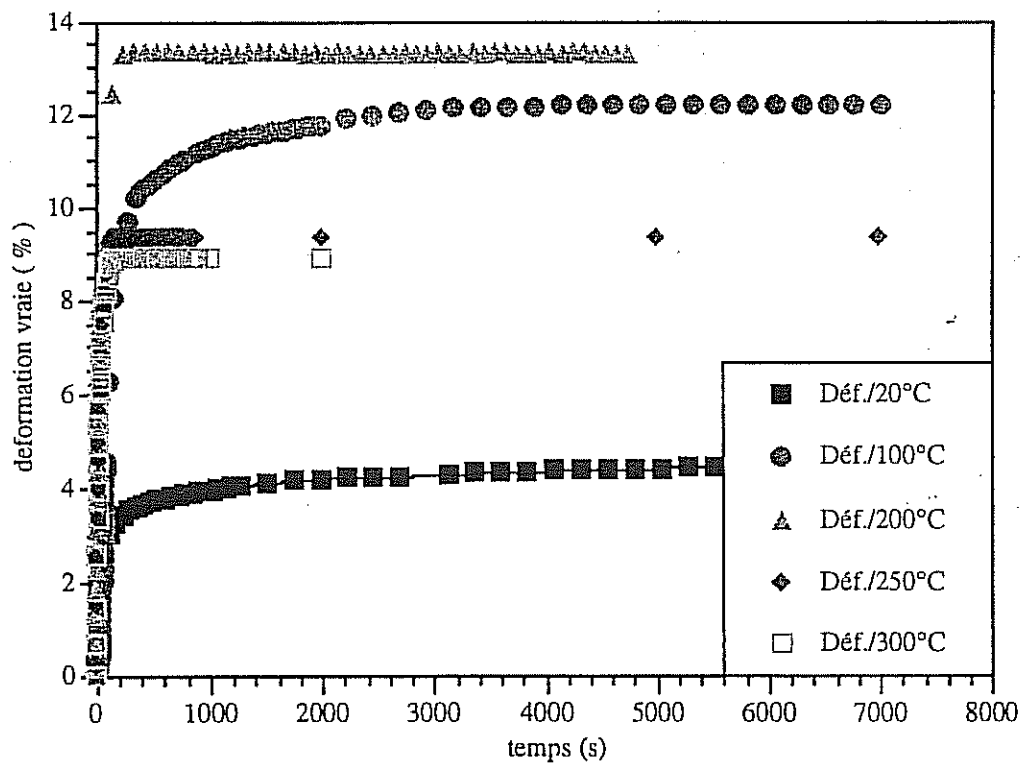
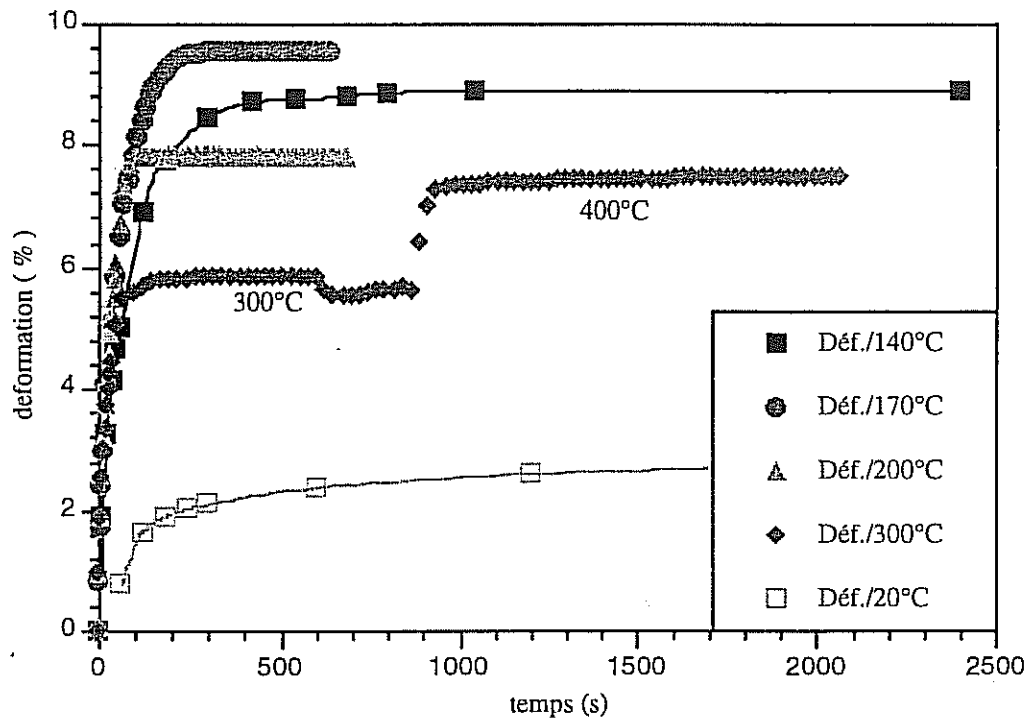


Fig. III. 14 Fluage: 555 MPa (en haut) et 590 MPa (en bas) Mise en évidence du palier athermique au dessus de 200°C.

La figure III.15 représente à partir des données de la figure III.14 l'évolution de la déformation au bout d'un temps de 600 secondes à contrainte imposée (555MPa et 590MPa). On peut constater une évolution particulière avec un maximum aux alentours de 150°C suivie d'une brève stabilisation (le palier athermique) puis d'une remontée due au fluage conventionnel.

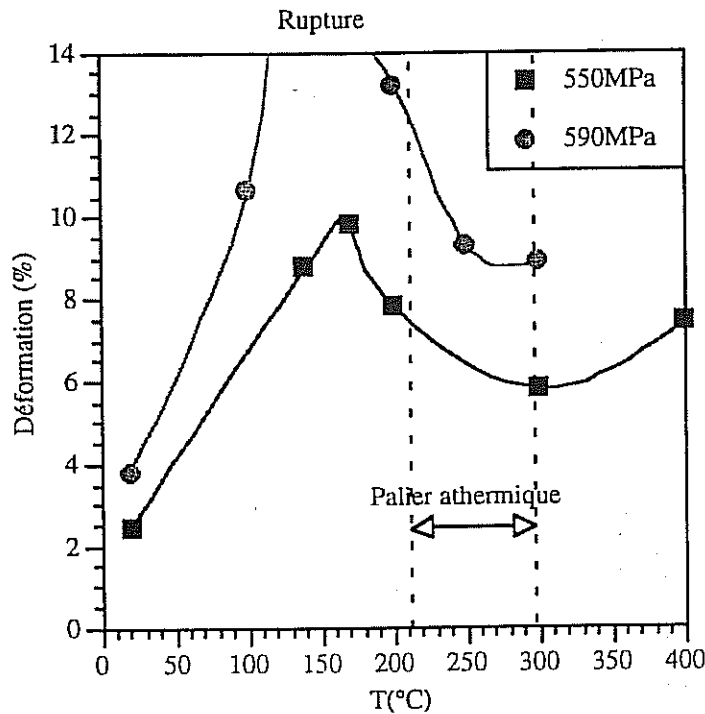


Fig. III.15 Evolution de la déformation au bout d'un temps de 600 s de fluage à 555 MPa et 590 MPa.

III.2.2 Evolution des propriétés classiques

III.2.2.1 Propriétés élastiques

Des essais de traction ont été effectués à vitesse élevée, $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, de l'ambiante à 1000°C. Les modules d'Young ont été mesurés à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe de traction. La précision de la mesure est d'environ 10%.

Pour recalculer nos valeurs par rapport à celles correspondant à nos matériaux modèles nous avons représenté (figure III.16) le module de cisaillement en fonction de la température normalisée T/T_f à partir de la relation :

$$E=2\mu(1+\nu)$$

Comme il nous est assez malcommode de mesurer le coefficient de Poisson, nous avons adopté la valeur $\nu = 0,2$ obtenue par Dionnet (94) par la méthode ultrasonore, qui fournit le module de cisaillement par la mesure de la vitesse longitudinale ainsi qu'au coefficient de Poisson par la mesure de la vitesse de propagation transversale. Malheureusement, aucune estimation de la précision de cette mesure n'est fournie. On adoptera : $E = 2,4 \mu$.

On peut constater une bonne corrélation de nos mesures (malgré leur relative imprécision) avec celles du fer pur et de l'acier faiblement allié, se traduisant par une évolution quasi linéaire du module en fonction de T/T_f . Par ailleurs, on peut constater que les valeurs à haute température sont décalées vers le bas.

L'explication la plus plausible est la discontinuité du module au passage de la température de Curie. Nos mesures suggèrent un point de transformation proche de celui fourni par Sandvik ($T_c = 556^\circ\text{C}$). Dionnet a aussi observé une discontinuité vers 500°C sur le module du FeCrAl mesuré par la méthode ultrasonore, sans toutefois la commenter davantage.

Dans les cas simples, on se contentera d'une évolution linéaire sans tenir compte de cette discontinuité. On aura alors :

$$\mu = \mu_0 - K \frac{T}{T_f}, \text{ avec } \mu_0 = 97,54 \text{ GPa et } K = -97,2 \text{ GPa.K}^{-1}$$

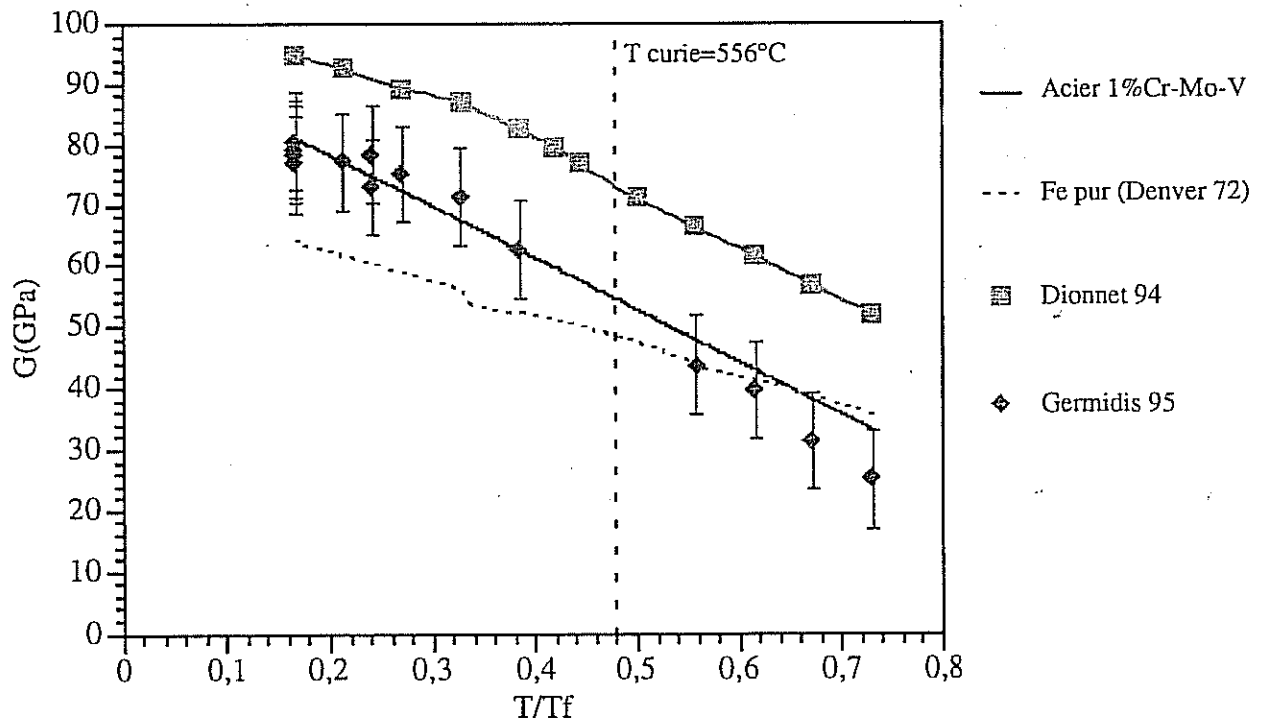


Fig. III.16 Evolution des propriétés élastiques (module de cisaillement) du FeCrAl en feuillets minces mesurées à partir des essais de traction (On considère $\nu=0,2$). Comparaison avec les valeurs de Dionnet (93) sur du FeCrAl en plaques épaisses et avec Fe pur et un acier ferritique microallié (Ashby-Frost 82).

III.2.2.2 Limites d'écoulement

Nous avons représenté dans la figure III.17 deux évolutions: celle de la limite apparente d'écoulement pour nos essais de traction rapide $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ainsi qu'à titre indicatif les seuils d'écoulement estimés d'après la courbe de relaxation obtenue à la fin de l'essai de traction (15 mn de relaxation en moyenne) après 20% de déformation.

Pour les basses températures, nous avons fait figurer le seuil correspondant à une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et pour les hautes températures nous avons rajouté les résultats de Dionnet (93).

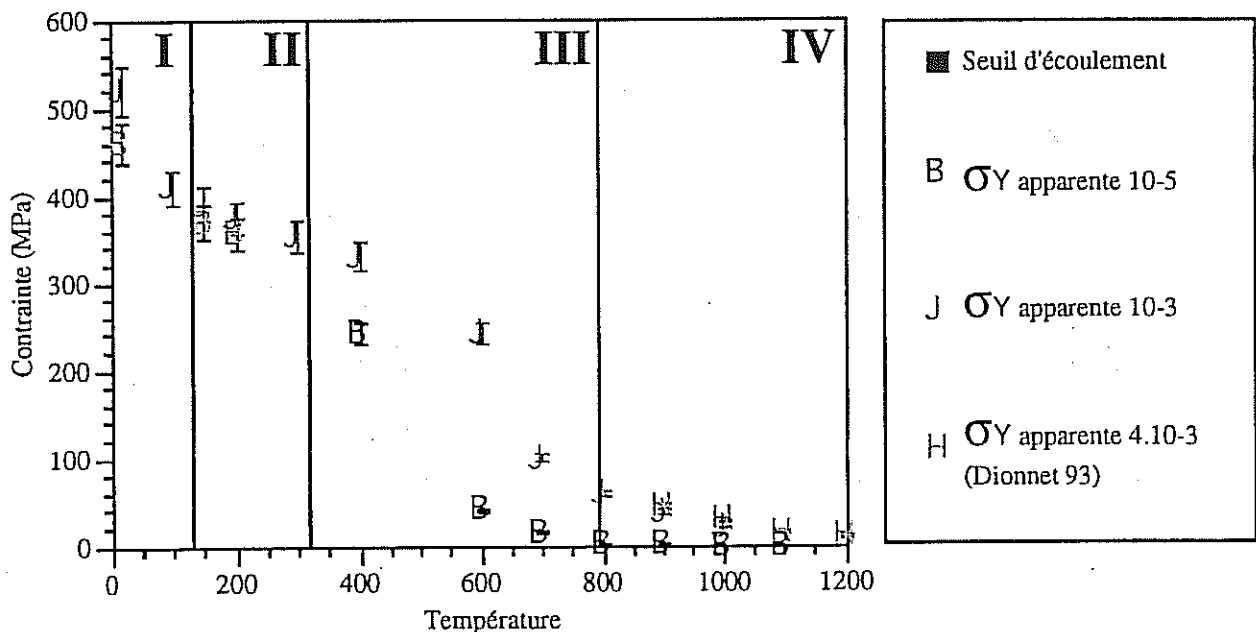


Figure III.17 Evolution des contraintes d'écoulement apparentes pour une vitesse de déformation de 10^{-3} et 10^{-5} s^{-1} puis seuils d'écoulement (haute température) en fonction de la température (°C).

On peut distinguer 4 domaines :

- (I) Le domaine des basses températures ($T < 150^\circ\text{C}$) pour lequel on a visiblement un contrôle par friction du réseau donc une viscoplasticité apparente.
- (II) Le palier athermique ($150 < T < 300^\circ\text{C}$) pour lequel la contrainte d'écoulement devient indépendante de la vitesse de déformation.
- (III) Le domaine de fluage haute température ($300 < T < 700^\circ\text{C}$) contrôlé par glissement et montée des dislocations. Dans ce domaine on peut encore observer des seuils de fluage non négligeables.
- (IV) Le domaine "très haute température" ($T > 800^\circ\text{C}$) pour lequel le seuil devient de l'ordre du MPa.

On retrouve en fait la partition en domaines de comportement du fer pur. Ce résultat est étayé par l'évolution du taux d'écrouissage en fonction de la température: Ce dernier devient quasiment nul à partir de 600°C, ce qui traduit bien l'importance du comportement viscoplastique par rapport au comportement plastique du matériau.

Par ailleurs, on peut constater que les valeurs de contraintes obtenues lors des essais à haute température ($T > 800^\circ\text{C}$) sont de l'ordre de celles fournies par les fabricants de FeCrAl *sous le nom de contraintes d'écoulement!* Les véritables contraintes d'écoulement sont en fait très faibles, presque nulles (on rediscutera de ce problème plus loin). Afin de mettre cela en évidence de manière très concrète, nous avons effectué quelques essais de relaxation en température. Voici brièvement les résultats:

Essais de relaxation

Nous avons effectué des essais de relaxation entre 700 et 1000°C. A 800°C, pour un créneau de déformation de 2%, les contraintes mesurées passent de 50 à 7 MPa en 1s. Au bout de 30s, la contrainte est d'environ 4 MPa. A 900°C, nous avons des contraintes de l'ordre du MPa après quelques secondes. Ces résultats sont importants car ils indiquent que toutes les études (simulation numérique ou mesures de contraintes à chaud par rayons X) mentionnant des contraintes dans le substrat métallique de plusieurs MPa, voire plusieurs dizaines de MPa (*sic!*) à des températures de plus de 800°C sont manifestement dans l'erreur.

A chaud (plus de 800°C), c'est à dire aux températures d'utilisation du matériau dans le pot catalytique, les contraintes dans le métal sont excessivement faibles, de l'ordre du MPa.

III.2.3 Comportement mécanique à chaud

III.2.3.1 Résultats expérimentaux

(a) Caractérisation du comportement à haute température

Les essais à haute température ont été effectués à 800, 900 et 1000°C, températures d'utilisation habituelles de la structure et ont consisté en des essais de traction à vitesse de déformation imposée

$$\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1},$$

des essais de fluage et des sauts de charge d'intensité croissante. La plupart des essais à faibles contraintes ($\sigma < 10 \text{ MPa}$) ont été menés sur feuilards "épais". La base de mesure de l'extensométrie était d'environ 25mm et la section de l'éprouvette de 0,9 ou 4,7 mm².

Un stade de fluage primaire a été observé systématiquement pour les faibles contraintes (moins de 20 MPa). Les vitesses de déformations choisies adoptées pour la construction des graphes l'ont été au début du régime permanent défini par moins de 10% de variation de la vitesse de déformation en 1h.

(b) Comportement mécanique du feillard de 230 µm d'épaisseur

Les essais comprenaient des essais de traction ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), de fluage et de sauts de charge après établissement du régime permanent à 800°C et 900°C. Seul un essai a été réalisé à 1000°C. Nous avons reporté les résultats expérimentaux sur un diagramme $\log \sigma - \log \dot{\epsilon}$ (figure III.19) avec les résultats d'essai de Dionnet (93) qui réalisa des essais de traction à 900, 1000, 1100 et 1200°C sur tôles épaisses en FeCrAl dopé au zirconium de même taille de grain initiale de 17 µm.

- Pour des niveaux de contraintes moyens à élevés ($\sigma > 20 \text{ MPa}$), le matériau présente une forte sensibilité à la contrainte (exposant de Norton compris entre 7 et 9).
- Pour des contraintes plus faibles, ($\sigma < 20 \text{ MPa}$), la sensibilité apparente à la contrainte diminue vers des valeurs proches de 2,5, différentes de celle (≈ 1) auxquelles on s'attendrait pour un fluage diffusion classique.

(c) Effets d'épaisseur

On observe un bon accord pour les fortes et moyennes contraintes entre le feillard mince et le feillard épais (figure III.20). Cependant, pour des contraintes moins élevées, les vitesses de fluage associées au régime permanent sont globalement moins élevées pour le feillard mince que pour le feillard épais, et encore plus réduites pour la tôle testée par Dionnet (figure III.20). Ce résultat est a priori paradoxal.

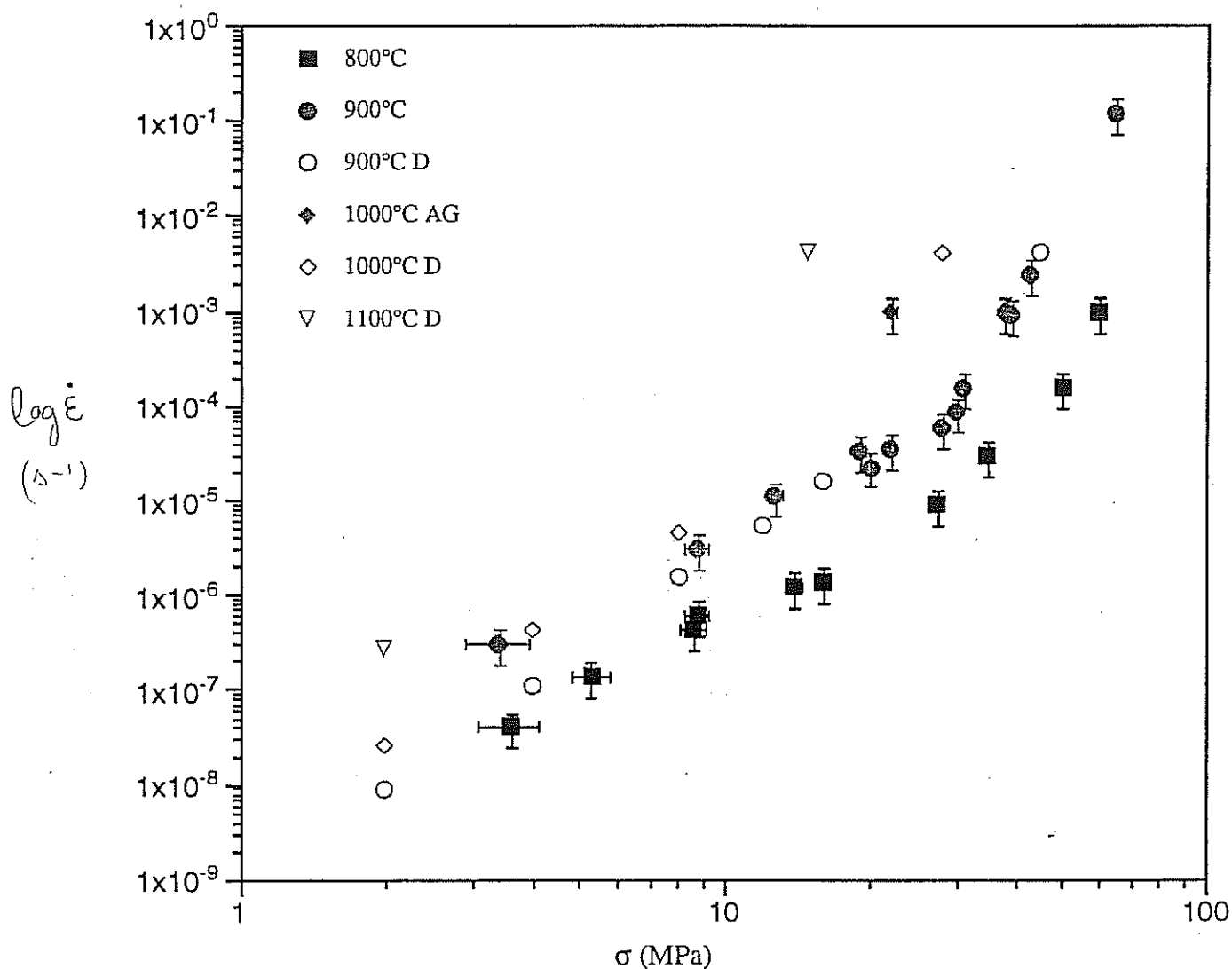


Fig. III.19 : Synthèse des résultats expérimentaux sur feuillard de 235 μm d'épaisseur. Les symboles pleins correspondent à nos essais, les creux à ceux de Dionnet (notés D).

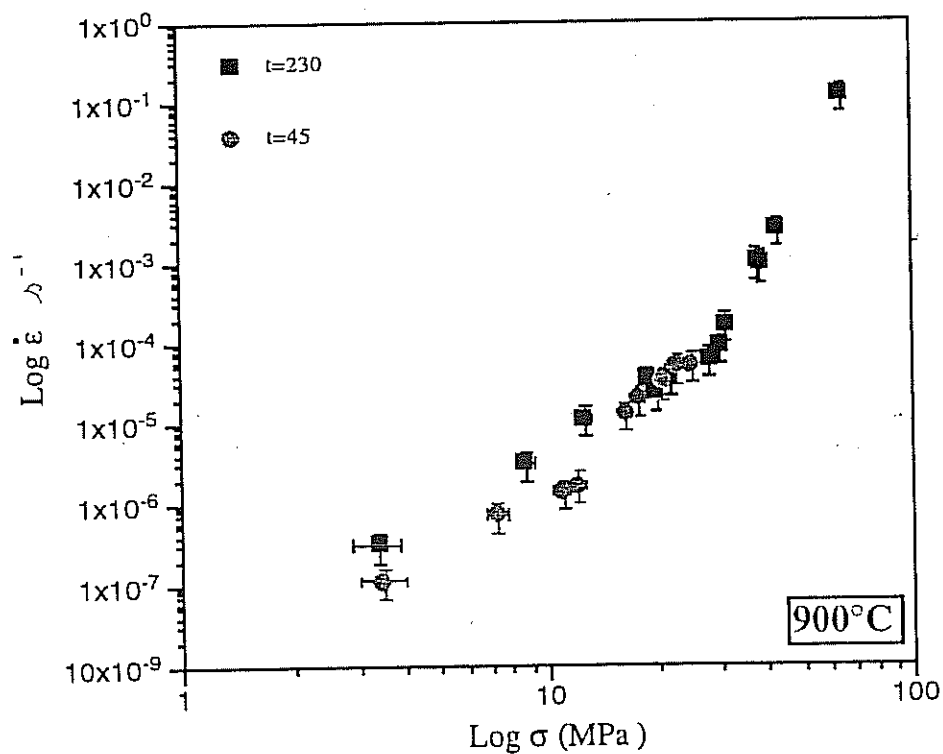
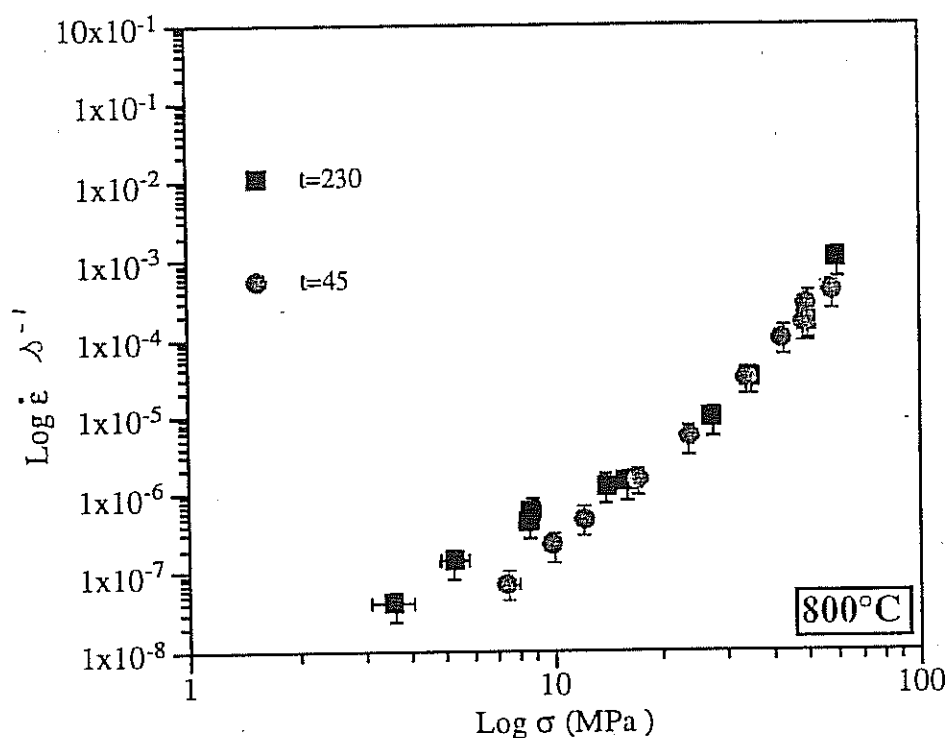


Fig. III.20 Comportement comparé en fluage des feuillets de 45 (mince) et 235 μm d'épaisseur (épais).
Résultats à 800°C (haut) et 900°C (bas).

III.2.2.2 Analyse des résultats

(a) Equations

Nos résultats suggèrent un mécanisme de fluage-dislocations aux fortes contraintes et un contrôle par les "réactions à l'interface" pour des valeurs plus faibles. Nous allons présenter les résultats d'une évaluation numérique des paramètres impliqués dans la description de ces deux mécanismes puis discuterons ces résultats.

Nous avons tout d'abord groupé dans le tableau III.2 les paramètres physiques impliqués dans les modèles pour le fer pur (d'après Ashby 82) et de manière indicative pour le FeCrAl (d'après la littérature ou les essais).

Les lois identifiées sur les essais uniaxiaux sont celles définies pour le comportement asymptotique du feuillard. On écrit alors:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{plc}(\sigma) + \dot{\epsilon}^{irc}(\sigma - \sigma_{tr}) \quad (III.28)$$

où l'indice *plc* (power law creep) se réfère au fluage puissance et l'indice *irc* au contrôle par réactions d'interface. L'additivité de ces deux relations est une approximation comme le souligne Greenough (79) en raison de la localisation de la contrainte dans les grains.

On rappelle que :

$$\dot{\epsilon}^{plc} = AD_{eff} \frac{\mu b}{kT} \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n$$

avec

$$D_{eff} = D_v \left[1 + \frac{\pi \delta}{d} \frac{D_b}{D_v} \right] \quad D_v = D_v^0 \exp\left(\frac{-Q_v}{RT}\right) \quad \delta D_b = \delta D_b^0 \exp\left(\frac{-Q_b}{RT}\right)$$

Pour le contrôle par les réactions d'interface on pose $\alpha = \frac{1}{\beta C_0}$, et on introduit un seuil. On a alors:

$$\dot{\epsilon}^{irc} = \frac{\frac{14D_{eff}\Omega}{kTd^2}(\sigma - \sigma_{tr}(T))}{\left(1 + \frac{12b\mu}{d(\sigma - \sigma_{tr}(T))} \frac{D_{eff}}{\alpha D_b} \right)} \quad (III.29)$$

Enfin l'évolution du module de cisaillement μ avec la température est tirée des essais de traction.

<i>Matériaux</i>	<i>a)Fe20Cr5Al</i>	<i>Fer-a</i>
<i>Propriétés physiques</i>		
Température de fusion, $T_f(K)$	a)1740	1810
Masse volumique (10^3kg/m^3)	a)7,2	7,873
Température de Curie, $T_{\text{Curie}}(K)$	a)830	1043
<i>Propriétés cristallographiques</i>		
Volume atomique, $\Omega(\text{m}^3)$	b)1,1810 ⁻²⁹	1,1810 ⁻²⁹
Vecteur de Bürgers, $b(m)$	b)2,4810 ⁻¹⁰	2,4810 ⁻¹⁰
Température de validité (K)	0- T_f	0-1184
<i>Propriétés élastiques</i>		
μ à 300K(GPa)	c)83 (G) 95 (D)	64(f)-69,2(p)
Dépendance en température de μ	c)-0,95	-0,81 (f) - -1,31(p)
<i>Diffusion en volume</i>		
Coefficient pré-exponentiel	d)210 ⁻⁴	210 ⁻⁴ (f) 1,910 ⁻⁴ (p)
$D_{0v}(\text{m}^2/\text{s})$		
Energie d'activation, $Q_v(\text{kJ/mol})$	d)239	251(f) -239(p)
<i>Diffusion aux joints de grain</i>		
Coefficient pré-exponentiel	d)1.110 ⁻¹²	1.110 ⁻¹²
$\delta D_0^b(\text{m}^3/\text{s})$		
Energie d'activation, $Q_v(\text{kJ/mol})$	d)174	174

a) L'alliage considéré est Fe20Cr5Al0,5Si dopé au Mischmetal décrit auparavant. La température de Curie correspond à un alliage similaire (d'après Sandvik).

b) Le paramètre cristallin de Fe20Cr_xAl, 0<x<5%, a été mesuré par Tagaya *et al.* (1958) et est très proche de celui du fer pur (2,8650 pour Fe20Cr5Al contre 2,8664 Å pour Fe). Leurs vecteurs de Bürgers respectifs sont ainsi sensés être approximativement les mêmes.

c) Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement pour un feuillard de 235 µm d'épaisseur — G=Germidis 95—, et des tôles — D=Dionnet 94.

d) Ces valeurs seront débattues ultérieurement.

f) et p) correspondent aux états ferromagnétiques et paramagnétiques.

Tableau III.2 Données physiques (d'après Ashby-Frost 82).

(b) Paramètres identifiés

La constante de Dorn A et l'exposant n seront les paramètres qui concerneront le fluage dislocation. Pour les régimes diffusionnels ou IRC, nous avons choisi d'identifier α , paramètre qui caractérisera la mobilité des dislocations de joint.

Par ailleurs nous avons "libéré" dans l'identification les coefficients relatifs à la diffusion volumique, soit le coefficient préexponentiel D_v^0 et l'énergie d'activation Q_v , qui risquent d'être plus élevés pour la solution solide que pour le fer pur. En revanche, nous n'avons pas touché au coefficient de diffusion intergranulaire, que nous considérons inchangé par les éléments d'alliage.

Enfin, malgré les relations III.17-19, nous n'avons pas explicité l'expression des seuils que nous identifierons sans a priori pour chaque température d'essai.

(c) Discussion

Le tableau III.3 montre les résultats de l'identification pour 4 jeux de coefficients que nous allons expliciter. Par ailleurs, les figures III.21-a et III.21-b montrent la comparaison calcul expérience pour les jeux I et IV.

A titre de comparaison, les figures III.22-a et b montrent le résultat obtenu avec le modèle de Gifkins (glissement intergranulaire sans seuil indicé ig —intergranular glide —), en écrivant :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}^{plc}(\sigma) + \dot{\epsilon}^{ig}(\sigma) \quad (III.30)$$

Le terme de fluage puissance est celui correspondant au jeu I. Le deuxième terme issu de la relation III.16 n' pas fait l'objet d'une identification, les valeurs des paramètres physiques utilisés étant ceux présentés dans le tableau III.2.

Coefficients	m	A	α	D_v^0 (cm ² s ⁻¹)	Q_v (kJ/mol)	d(m)	σ^{tr} (MPa) 800°C	σ^{tr} (MPa) 900°C
I	7	1.10 ¹⁰	0,003	20	240	17.010 ⁻⁶	1,66	0,8
II	8.5	1.710 ¹⁴	0,0025	4500	287	17.010 ⁻⁶	1,48	0,96
III	9	5.10 ¹⁵	0,0025	4500	300	17.010 ⁻⁶	1,48	0,96
IV	9	2.10 ¹⁵	0,002	45000	300	17.010 ⁻⁶	1,48	0,96

Tableau III.3 Paramètres identifiés.

Le jeu I est le plus "physique" car il emprunte pour l'énergie d'activation Q_v de la diffusion volumique ainsi que pour l'exposant de Norton m les valeurs du fer pur.

La valeur correspondante de la constante de Dorn A est plus faible que prévue. En effet, Ashby and Brown (80) ont tabulé un grand nombre de résultats expérimentaux et déterminé des relations empiriques entre m et A pour différentes classes de matériaux.

La figure III.23 représente leur synthèse pour des métaux et alliages cubiques centrés ainsi que les valeurs de A correspondant à nos identifications.

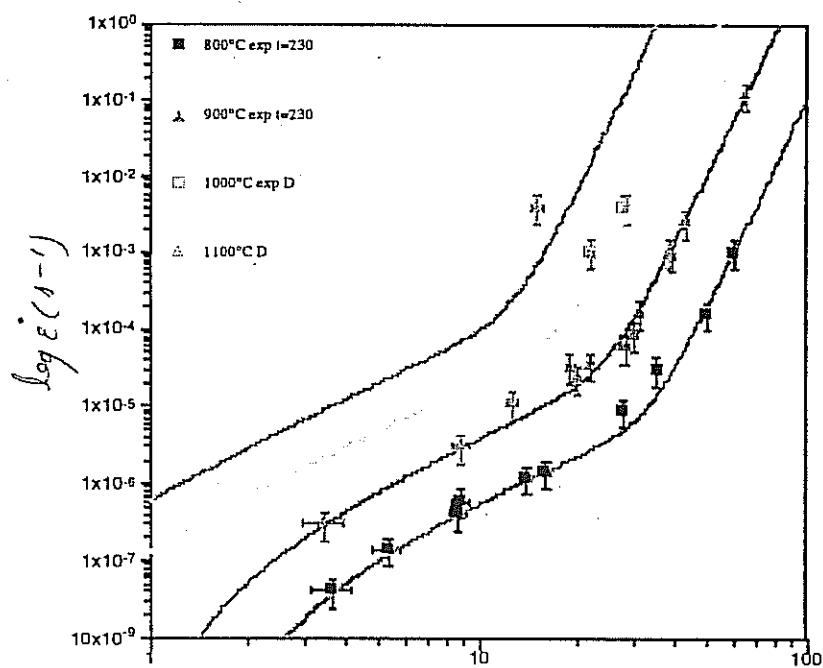
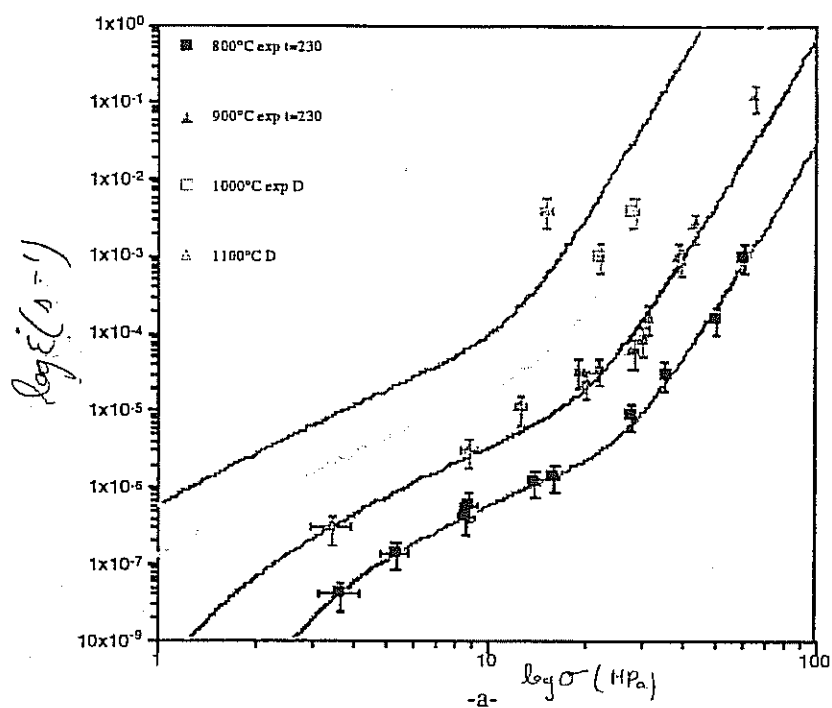
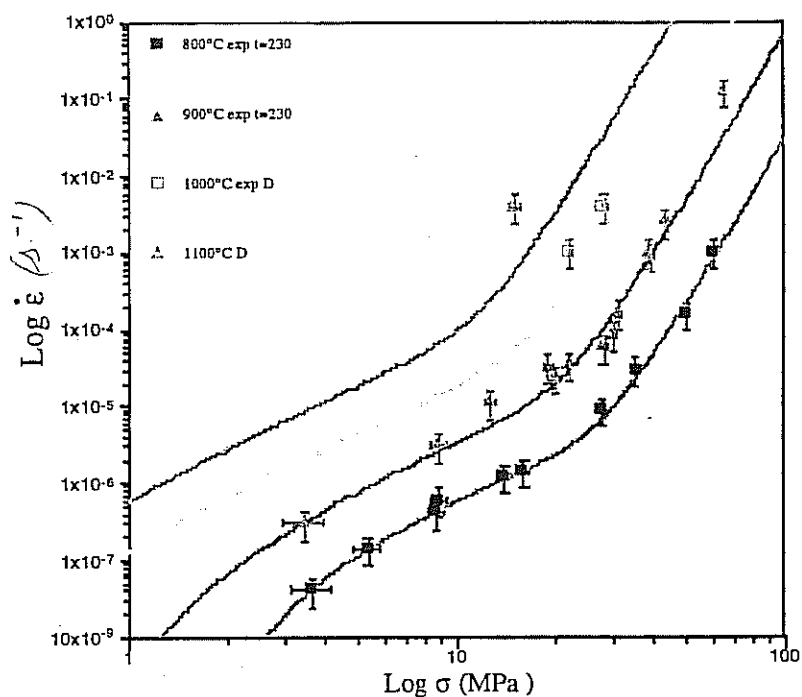
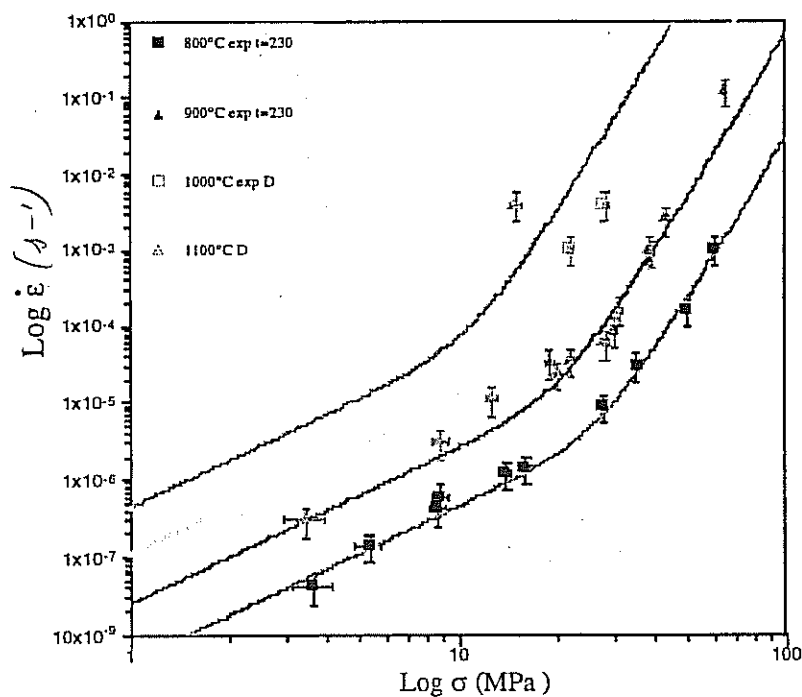


Fig. III.21 Comparaison entre modèle et expérience. Jeu de coefficients I, (-a-) et IV, (-b-).



-a-



-b-

Fig. III.22 Comparaison entre le modèle d'Ashby et Arzt (-a-), le modèle de Gifkins (-b-) et l'expérience. Le modèle de Gifkins rend aussi bien compte du comportement à basses contraintes à l'exception des seuils.

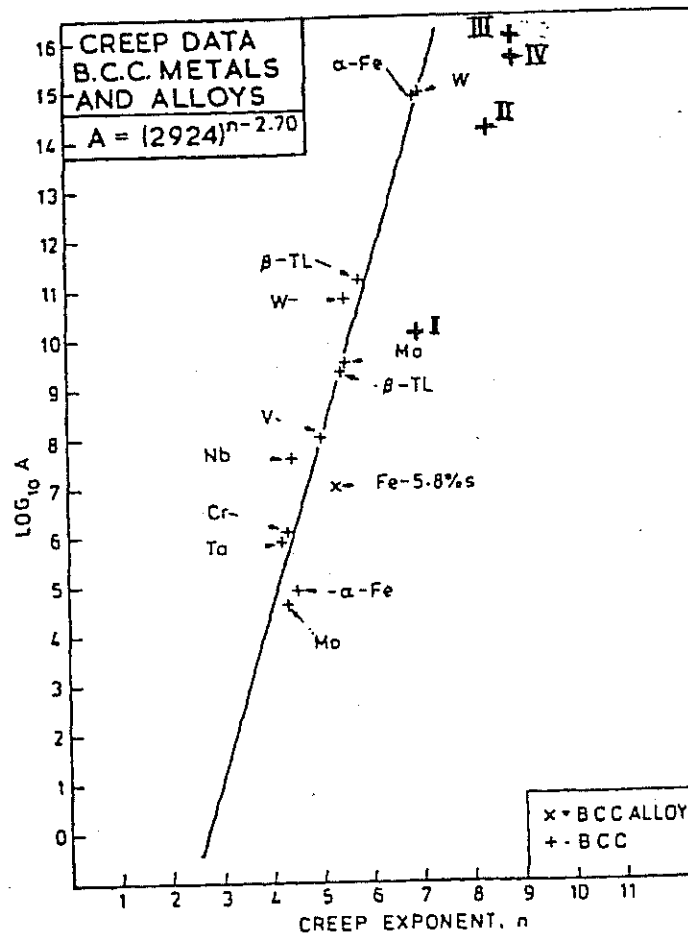


Fig. III.23 Couples A,n pour des métaux ou alliages cubiques centrés (D'après Ashby et Brown, 80).

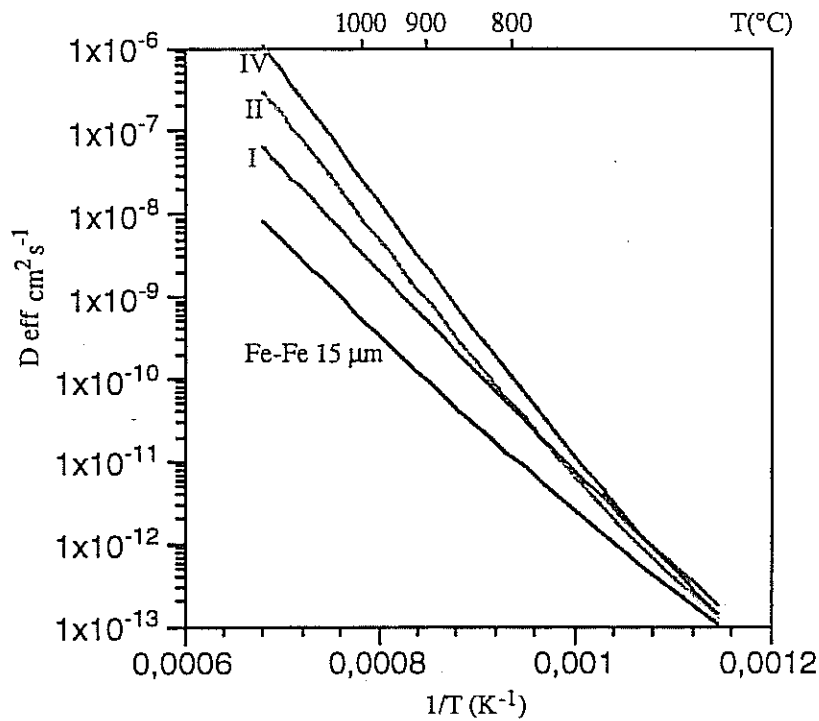


Fig. III.24 Coefficient d'autodiffusion effectif du fer pur ($G=15\ \mu\text{m}$) et pour les différents jeux de paramètres identifiés (I, II et IV).

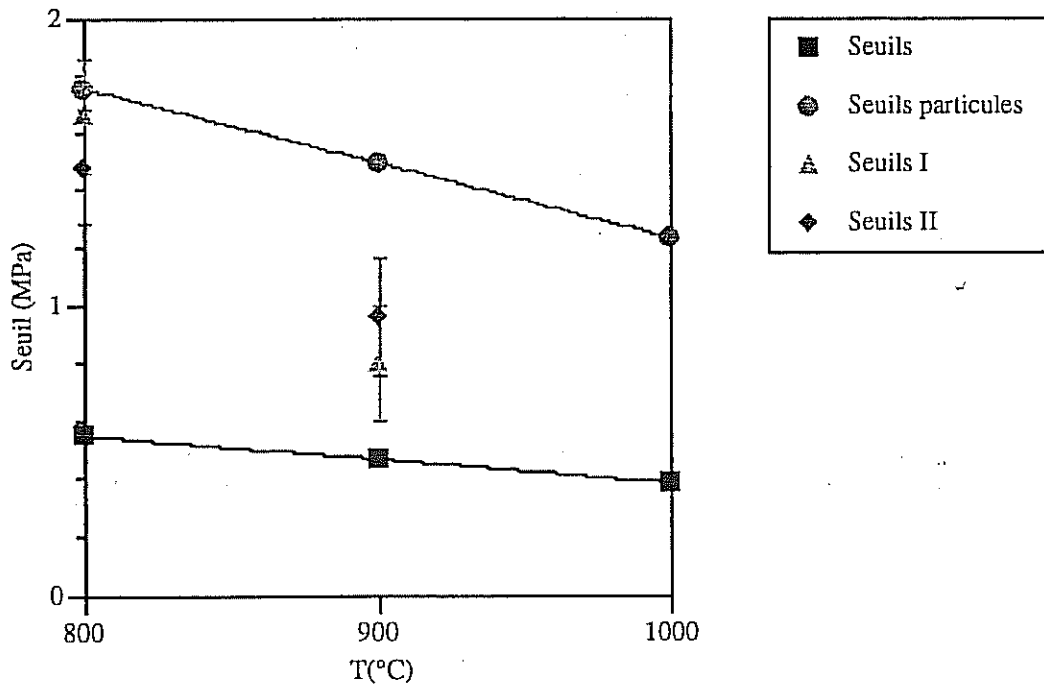


Fig. III. 25 Seuils à taille de grain constante ($17\ \mu\text{m}$), sans effet de particules, avec effet, et résultats des identifications I et II. L'évolution réelle des seuils entre 800 et 900°C semble liée à une diminution de la densité de particules intergranulaires.

(i) Les seuils

Les seuils résultant de l'identification sont plus élevés que ceux prédits par les modèles d'Ashby et Burton pour un matériau pur. Toutefois, si l'on tient compte de la densité de particules intergranulaires estimée précédemment, on se rapproche des valeurs expérimentales pour 800°C (Cf figure III. 25).

Pour des températures de 1000°C et au delà, nous avons implicitement admis que l'effet des particules devenait négligeable, à la fois en raison de la croissance de grains et de la redissolution des particules, et qu'ainsi le seuil devenait presque nul.

(ii) Valeurs de α

Les valeurs de α sont particulièrement intéressantes car α est le paramètre qui définit le poids respectif du fluage diffusion et du contrôle par les réactions d'interface. La valeur identifiée est nettement inférieure à celle proposée ($\alpha \approx 0,5$) pour les métaux purs. Nos résultats suggèrent alors un important traînage visqueux des dislocations des joints de grain sous l'effet de la diffusion d'impuretés. Néanmoins, nous ne pouvons aujourd'hui étayer ce point par des observations microstructurales, bien que l'on sache que certains éléments comme le carbone restent préférentiellement au voisinage des joints de grain.

(iii) Valeurs de A et m

Les premiers jeux de coefficients décrivent bien le comportement à 800 et 900°C. Il semble toutefois que l'énergie d'activation utilisée est trop réduite pour décrire les résultats à plus haute température. De plus, les vitesses de déformations obtenues pour les fortes contraintes suggèrent une plus forte valeur de m (typiquement 8,5 à 9), valeurs qui se rapprochent de celles relatives aux ODS. Les valeurs de A correspondantes augmentent logiquement (Cf figure III.23), tout comme D_0^V . La figure III.24 représente le diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion correspondant aux différentes identifications. Plus Q_V augmente, plus l'écart avec le fer pur est significatif aux hautes températures (2 ordres de grandeur). Cela peut être un effet d'impureté ou de particules (Arzt), cependant des essais à hautes vitesses de déformation ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et hautes températures ($T > 1000^\circ\text{C}$) peuvent induire une recristallisation dynamique augmentant la vitesse de déformation pour une contrainte donnée. Ainsi, les valeurs correspondant aux fortes contraintes ne devraient peut-être pas être prises en compte. Davantage d'expérimentation est nécessaire pour valider ces hypothèses.

On peut toutefois remarquer que les comportements à basses et hautes contraintes sont finalement assez indépendants puisque α et les seuils restent sensiblement identiques pour tous les jeux de coefficients identifiés.

(iv) Modèle de Gifkins (76)

Il est assez remarquable que malgré sa simplicité le modèle de Gifkins rende aussi bien compte du comportement du matériau à basses contraintes, même si il ne rend pas compte des effets de seuil — qui il faut l'avouer ne sont pas flagrants —. L'effet de la taille de grain sur les vitesses asymptotiques de fluage n'a pu encore être examiné mais l'étude du matériau vieilli pourrait permettre de préférer un modèle. Il n'est toutefois pas exclu que les phénomènes physiques impliqués dans les deux modèles se superposent, auquel cas il sera difficile de trancher.

(d) Cas des primaires

Nous n'avons pas considéré jusqu'à présent les stades de fluage primaire, bien qu'ils puissent être d'importance dans la simulation d'expériences de déflexion (Cf chap. IV) ou d'allongement (Evans 95). En pratique, l'interprétation des primaires nous a longtemps posé des problèmes: manque (apparent) de reproductibilité, dépendance de la procédure expérimentale. De plus, le fait que le matériau présente un durcissement par le temps ou la déformation (time ou strain hardening.) n'était pas clair. Une clé probable du problème est l'instabilité microstructurale à haute température ($T > 800^{\circ}\text{C}$), indépendamment des problèmes d'oxydation. En effet la croissance de grains associée à la redissolution de précipités induit nécessairement une variation de la vitesse de déformation à contrainte imposée, soit un primaire. De surcroît, l'observation microstructurale d'éprouvettes déformées met en évidence un couplage entre croissance de grain et déformation.

La figure III.26 compare les cinétiques de croissance des grains après recuit statique (Cf Ch. II.1) et les tailles de grain d'éprouvettes déformées en température. L'effet est d'autant plus significatif que la température est élevée et il a été montré (Clark et Alden 73) que l'intensité du phénomène dépendait à la fois de la déformation et de la vitesse de déformation.

Toutefois ce phénomène nous paraît suffisamment rapide pour être inclu dans le primaire et comme observé expérimentalement, ne permet pas de trancher entre strain et time hardening. Le régime permanent est alors atteint après stabilisation de la microstructure. Ceci a lieu par ancrage des joints de grain par les particules restantes (Srolovitz *et al* 84) ou les reliques de grains sous la couche d'oxyde (Frost, Thompson 93).

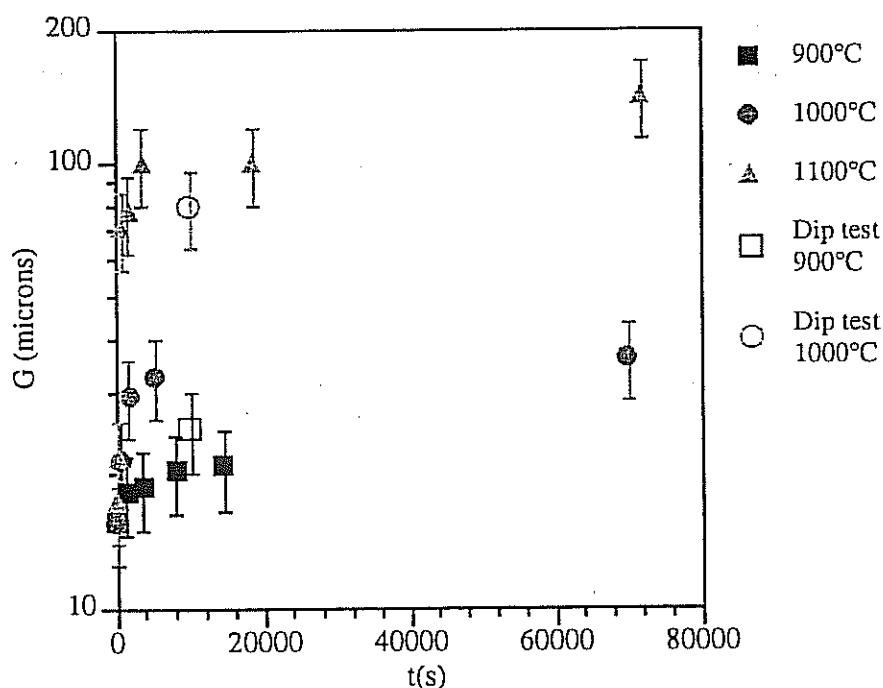


Fig.III.26: Croissance de grains accélérée dans du FeCrAl d'épaisseur 230 μm (section transverse)
Symboles pleins = recuit statique.

(f) Effets d'épaisseur

La figure III.20 représente le comportement comparé des feuillards de 45 μm et 230 μm d'épaisseur à 800°C et 900°C. Les vitesses de déformation ont été mesurées en régime quasi-permanent. Les feuillards minces fluent à une vitesse systématiquement plus réduite que les feuillards "épais". Plusieurs effets peuvent être invoqués :

(i) Effets de tension superficielle

Pour un substrat pas encore oxydé, la tension de surface exerce une contrainte de compression de 0,5 MPa pour le feuillard mince qui agira comme un seuil (Evans 95, Poirier 76).

(ii) Effets d'oxydation

Les essais mécaniques ont été effectués à une température pour laquelle le mécanisme d'oxydation est principalement cationique. L'injection de lacunes résultante contrarie les mécanismes du fluage diffusion et en particulier le fait que l'interface métal-oxyde doive être un puits de lacunes (Cf figure III.6) et non pas une source.

(iii) Effets de structure

Lorsque le nombre de grains dans une section se réduit au point de n'avoir plus qu'un ou deux grains dans l'épaisseur, la vitesse de déformation par fluage est réduite d'un facteur 2 à 5. Cet effet risque plutôt de concerner les éprouvettes vieilles pour lesquelles la croissance de grain a atteint des niveaux très significatifs.

On peut remarquer que les échantillons de Dionnet fluent aussi à des vitesses inférieures aux feuillards de 230 μm d'épaisseur (figure III.19). Cela n'est apparemment pas cohérent avec les effets d'épaisseur décrits précédemment. Cependant, il faut remarquer que l'alliage testé par Dionnet comprenait un grand nombre de particules (ZrC et ZrN), susceptibles de réduire les vitesses de déformation dans le domaine de contrôle par réactions d'interface. Par ailleurs, sur du massif, la croissance de grains peut se poursuivre davantage dans la mesure où les interfaces externes ne limitent pas cette croissance.

La plupart des problèmes techniques liés à l'emploi des alliages FeCrAl — Tenue au cyclage thermique, stabilité dimensionnelle et fluage — nécessitent, pour être modélisés, compris et résolus une connaissance relativement approfondie du comportement mécanique à haute température. Une analyse préliminaire nous a permis de préciser le domaine d'étude le plus pertinent et, de fait, le moins exploré : Hautes températures (800-1100°C) et basses contraintes (quelques MPa). Si l'étude bibliographique permet de dresser une liste des lois de comportement susceptibles de décrire le comportement du matériau, une validation expérimentale est néanmoins nécessaire du fait des différences que présente l'alliage Fe20Cr5Al par rapport aux matériaux de référence qui lui sont le plus apparentés : Différences de composition (éléments d'alliage, impuretés), mais aussi effets de structure pour le feuillard mince qui se différencie alors du polycristal homogène. Un obstacle supplémentaire réside dans l'instabilité microstructurale du matériau à haute température qui complique sensiblement la définition et l'interprétation des expériences. Nous avons néanmoins obtenu un grand nombre de résultats sur les propriétés en fluage de l'alliage sous forme de feuillard "mince", (45µm), ou "épais" (235 µm), à l'aide d'un dispositif d'essai spécifique entièrement conçu et mis au point au Centre des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris. Nous avons par ailleurs utilisé des expressions simples (lois de Norton avec seuil) fondées sur une approche physique pour décrire le comportement asymptotique du matériau.

Phénoménologiquement, ces lois fournissent une description correcte du comportement du matériau et peuvent être utilisées moyennant certaines précautions, pour le calcul de structure. Les coefficients physiques identifiés sur l'expérience sont suffisamment réalistes pour accepter comme modèle physique de comportement le fluage dislocations pour les fortes contraintes et le contrôle par les réactions d'interface pour les plus basses contraintes. On ne peut toutefois exclure une contribution du glissement intergranulaire. La détermination expérimentale des seuils d'écoulement ainsi que de l'influence de la taille de grain est délicate et ne nous a pas véritablement permis de trancher. Il semble néanmoins que les particules (ou impuretés) présentes aux joints de grain jouent un rôle substantiel sur le comportement à très basses contraintes. Quoiqu'il en soit, une description plus raffinée du comportement du matériau (avec en particulier une prise en compte des transitoires) est à l'heure actuelle illusoire, en raison de la complexité des phénomènes mis en jeu et de nombreux couplages.

Bibliographie

Alden, T.H., Acta met., 15 (1967) 469

Ashby, M. F., Brown, A.M., Scrip. met. 14, pp 1297-1302, (80) *On the power-law creep equation.*

Ashby, M.F., and Frost, H.J., Deformation-mechanism maps, Pergamon Press (82)

- Ashby, M.F., Verrall R.A., Acta met., 21 (73) 149 *Diffusion accomodated flow and superplasticity.*
- Arzt, M.F., Ashby, M.F., Verrall R.A., *Microscopic aspects of diffusion creep* CUED/C/MATS-TR-60-1982
- Burton, B., Mat. Sci. Eng., 10 (1972) *Interface reaction controlled diffusional creep: a consideration of grain boundary dislocation climb sources.*
- Burton, B., et B.D. Bastow, Acta Met., 21, p 13 (1973) *The diffusional creep of binary copper alloys.*
- Clark, M.A., Alden, T.H., Acta Met, 21, p 1195 (1973)
- Coble, R.L., J. Appl. Phys. 34, 1679 (63)
- Dever, D. J. J. Appl. Phys. 43, 3293 (72)
- Dionnet, B., Thèse Université de Limoges (1993)
- Evans, H.E., Int. Mat. Rev. 40 (1995)
- Frost, H.J., Thompson, C.V., Walton, D.T. *Simulation of grain growth in thin films* Modelling of coarsening and grain growth, The Minerals, Metals&Materials Society, (1993)
- Germidis, A., Andrieu, E., Bernard, F., Lambertin, M., Moulin G., *Measurement of stresses developed during the high temperature oxidation of a ferritic alloy*, Ibero-American cong. on metall. and mat. eng. Sao Paolo (Oct. 94)
- Gifkins, R. C., Met. Trans. 7A, pp 1225 -1232 (1976).
- Greenwood, G.W., Jones, H., et Sriharan,T., Phil. Mag. A, 1980, 41, 6, 871-882. *On the transition between dislocation and diffusion creep.*
- Herring, C., J. Appl. Phys., 21, 437 (50) *Diffusional viscosity of a polycrystalline solid.*
- Philibert, J., *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Les éditions de physique, 1985.
- Pickus, M.R., Parker, E.R., J.of Met., p 792 sept.1951. *Creep Behaviour of Zinc Modified by Copper in the Surface Layer.*
- Poirier, J.P., *Plasticité à haute température des solides cristallins* pp163-190 Eyrolles (1976)
- Spear, W.S. Polonis, Met. Trans. 25A, June 94 pp 1135
- Srolovitz J., Anderson, M.P., G.S. Grest, P.S. Sahni, Acta met. 32, pp 1429 1438, (1984)
- Westgren 1933 Jerntkont. Ann. 117, 501.

ANNEXE III.A

REALISATION ET MISE AU POINT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.A.1 Cahier des charges

On souhaite effectuer sur des éprouvettes plates d'épaisseur très réduite ($45\mu\text{m}$) les **essais mécaniques classiques** pour la caractérisation à **froid** et à **chaud**. Il n'est toutefois pas possible d'appliquer des efforts de compression à des feuillards fins ce qui limite les possibilités d'étude du comportement cyclique (écrouissage cinématique, comportement en fatigue).

Le dispositif expérimental conçu et réalisé au centre des matériaux de l'Ecole des Mines de Paris comporte une **machine de traction** (puisque la compression est impossible) permettant de solliciter le matériau dans une certaine gamme de vitesses de déformation.

La nature du chargement subi par la pièce (chargement thermique) limite les vitesses de déformation maximales à environ 10^{-3} s^{-1} . En effet, les mesures de température sur banc ont montré que les vitesses de chauffe maximales étaient de l'ordre de 100°C.s^{-1} . Les vitesses de déformation $\alpha\dot{T}$ associées sont donc de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} ($\alpha \approx 10^{-5}$). Il est par contre opportun de s'intéresser aux vitesses de déformation très faibles, particulièrement lorsque l'on aborde les problèmes de stabilité dimensionnelle à chaud.

Par ailleurs, afin de pouvoir effectuer la plupart des essais mécaniques classiques (**traction, fluage, relaxation, saut de charge** ou "dip-test"), la machine doit être **asservie** et **pilotée** en charge ou en déformation.

La réalisation d'essais en température nécessite un **système de chauffage** compact (pour des raisons de dimensionnement), adapté à des éprouvettes planes assez larges et de forte puissance puisque l'on souhaite atteindre 1000°C . Géométrie du four et régulation doivent assurer un gradient thermique le plus faible possible dans la base de mesure (ΔT_{max} de l'ordre du degré). La finesse des tôles rend par ailleurs la mesure de la température délicate.

La faible épaisseur du substrat pose également d'autres problèmes : L'**amarrage** des éprouvettes au vérin et à la cellule de force doit être efficace (pas de glissement), non-endommageant pour le feuillard et adapté aux essais en température. Par ailleurs, il doit permettre un bon alignement des éprouvettes, fondamental pour avoir un état de contraintes homogène dans la base de mesure.

Enfin, la mesure de la déformation doit être si possible locale : Il faut donc faire appel à un **dispositif extensométrique** également non-endommageant pour le feuillard et adapté aux essais en température.

Nous allons développer en détail ces divers points mais auparavant nous allons décrire les éprouvettes utilisées car ce sont leurs caractéristiques qui conditionnent le dimensionnement de la machine.

III.A.2 Matériaux et éprouvettes

(a) Epaisseur

Les essais mécaniques ont porté sur des éprouvettes minces ($45\text{ }\mu\text{m}$) et des éprouvettes que nous qualifierons d'"épaisses" ($235\text{ }\mu\text{m}$). Les deux feuillets fournis par le même fabricant ont la même composition et un état microstructural analogue, comme on peut le constater sur la planche.

L'intérêt d'utiliser des éprouvettes d'épaisseurs différentes est multiple: Tout d'abord, cela permet d'améliorer la précision sur les mesures à chaud; en effet, les caractéristiques mécaniques du matériau sont assez médiocres en température et par conséquent les charges appliquées sont très faibles. En pratique, au delà de 800°C l'utilisation d'éprouvettes fines conduit à un rapport signal sur bruit plutôt médiocre : Il est alors préférable d'utiliser des éprouvettes épaisses.

Ensuite, il est important de comparer les deux épaisseurs afin d'identifier d'éventuelles différences de comportement liées à l'épaisseur. On sait que le comportement à la rupture des tôles métalliques (en fait leur tendance à la striction) est très sensible à ce paramètre qui est d'ailleurs pris en compte dans la définition des géométries d'éprouvettes normalisées. Or, en raison des épaisseurs étudiées, nos éprouvettes ne peuvent répondre aux normes habituelles (il n'y a pas de norme concernant les éprouvettes d'épaisseur inférieure à $0,3\text{ mm}$). Par ailleurs, les dimensions caractéristiques de la microstructure (taille de grain) étant proches de celle de l'épaisseur, on ne peut plus parler véritablement de polycristal. Changer l'épaisseur revient donc à modifier un rapport " e/G ", épaisseur sur taille de grain.

(b) Dimensionnement

Nous avons choisi comme section de l'éprouvette $S = 1\text{ mm}^2$. La largeur de la zone utile est donc de 20 mm . La largeur au niveau des têtes d'amarrage est de 40 mm . La longueur hors tout a été limitée à 150 mm afin d'autoriser des essais en sens travers (à l'époque cette dimension correspondait à la largeur maximale de feuillet lisse fourni par le fabricant). La longueur de zone utile est d'environ 40 mm . Le rayon de courbure du congé doit être le plus élevé possible: en raison des autres contraintes dimensionnelles, on impose un rayon de 80 mm .

(c) Fabrication

Les éprouvettes fines et épaisses sont fabriquées de la même manière. On découpe des bandes de feuillet de dimension $40 \times 200\text{ mm}$ dans le sens de laminage. L'ensemble est pris entre deux plaques en acier épaisses (10 mm), percées aux deux extrémités et serrées. Enfin, les éprouvettes sont découpées aux dimensions prescrites au fil (électroérosion). L'avantage de cette technique est de permettre la réalisation simultanée d'un grand nombre d'éprouvettes de mêmes dimensions.

Les cotes exactes des éprouvettes figurent sur la figure III.A.1.

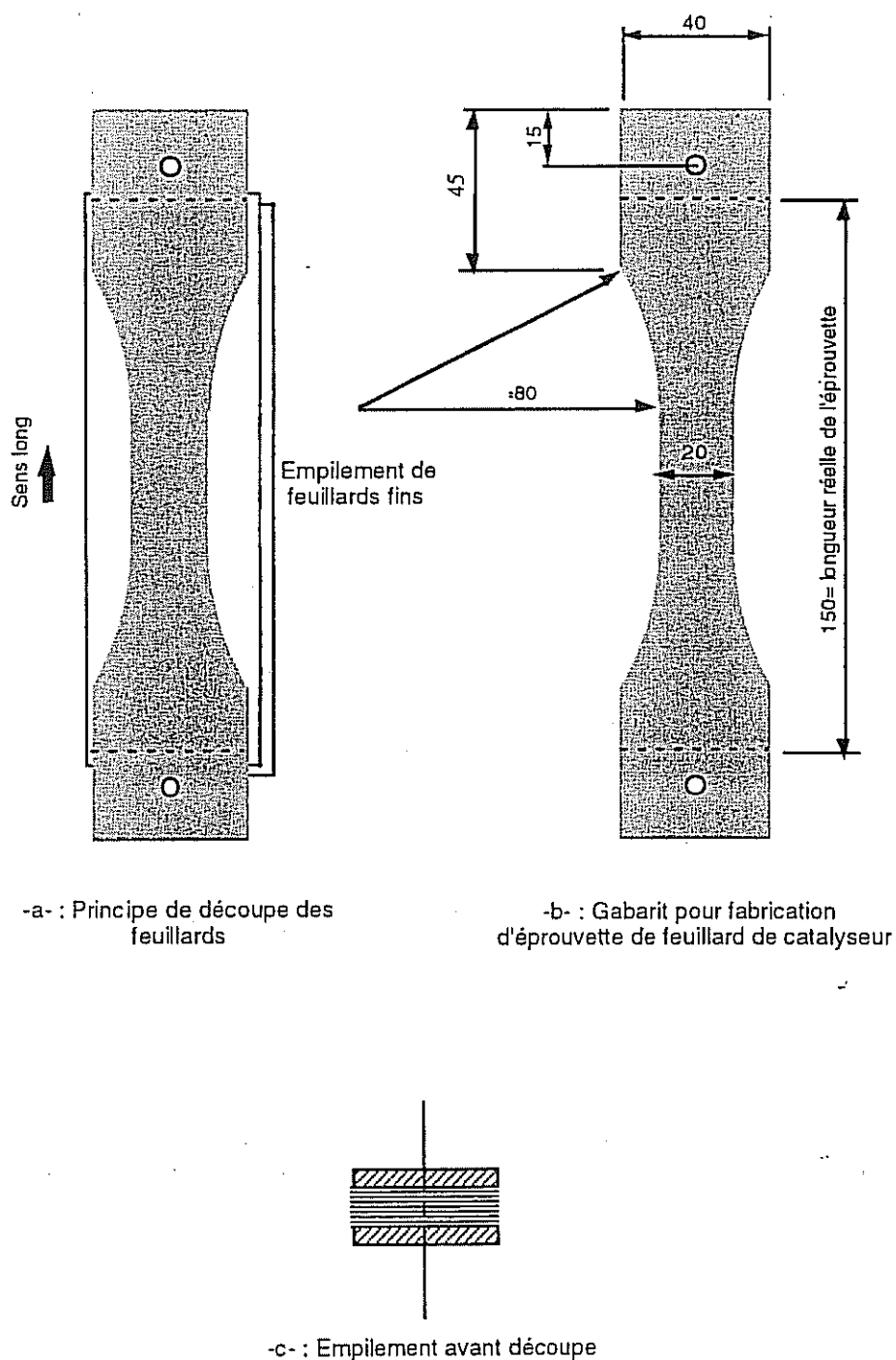


Fig. III.A.1 Description des éprouvettes (-b-) et mode de fabrication (- a, c-).

III.A.3 Dispositif d'essais mécaniques

Le dispositif d'essais réalisé est schématisé sur la figure III.A.2 ; il comprend une machine de traction asservie composée d'un bâti, d'un vérin électromécanique qui applique le chargement et de mors spécifiques refroidis. Cette machine est complétée par un four compact à lampes halogènes autorisant la réalisation d'essais à chaud et d'un dispositif extensométrique adapté aux éprouvettes planes.

III.A.3.1 Machine de traction

La machine de traction est constituée d'un bâti démontable, d'un vérin électromécanique qui impose un déplacement aux mors et d'une cellule de force.

Critères de dimensionnement

Les éprouvettes ayant été dimensionnées par ailleurs, les caractéristiques de la machine s'en déduisent: En se basant sur les caractéristiques mécaniques à froid fournies par les constructeurs, on sait ne pas dépasser 700 MPa, soit 560 N pour une éprouvette de 0,9 mm² de section. Afin de pouvoir aussi tester des éprouvettes un peu plus épaisses, nous avons dimensionné la machine pour une charge maximale de 2500 N, la plage de travail nominale étant de 0 à 1000 N.

— Le bâti est en AU4G sauf les colonnes qui sont en acier stub. Ces dernières sont d'un diamètre de 40 mm, ce qui assure une bonne rigidité à la machine dans la gamme d'efforts prévue. Le positionnement et le dimensionnement des poutres en AU4G limitent la flexion du bâti.

— Le vérin est de marque SKF et peut appliquer une charge maximale de 2500N; sa course maximale est de 200 mm. Il a été équipé d'un moteur à courant continu Maxon équipé d'un réducteur et d'une dynamo tachymétrique afin de permettre un pilotage plus continu du vérin.

Afin d'appliquer l'effort de traction dans l'axe, le culot du vérin est fixé au bâti par un pot de métal de Wood qui permet un alignement par gravité du dispositif.

— La capteur de force est de marque Celtron, modèle STC, de capacité 250 kg. La précision absolue donnée par le constructeur est de 0,02% de la pleine échelle, soit de 0,5 N (environ 50 g), ce qui permet d'effectuer aussi des essais à faible charge (quelques N).

III.A.3.2 Chauffage

(a) Description

L'objectif est d'atteindre 1000°C sur une zone de largeur 20 mm et de hauteur 40 mm (espacement des thermocouples). Le dimensionnement du four dépend du dispositif d'amarrage des têtes de l'éprouvette qui peut être soit inclu dans le four, soit à l'extérieur. Pour plusieurs raisons nous avons choisi de laisser les mors à l'extérieur: La hauteur hors tout du dispositif ne peut alors excéder 110 mm. Les éléments chauffants sont 6 lampes halogènes d'une puissance de 500W. La géométrie du four est très simple, les parois internes étant polies afin de réfléchir le rayonnement des lampes et le renvoyer sur l'éprouvette.

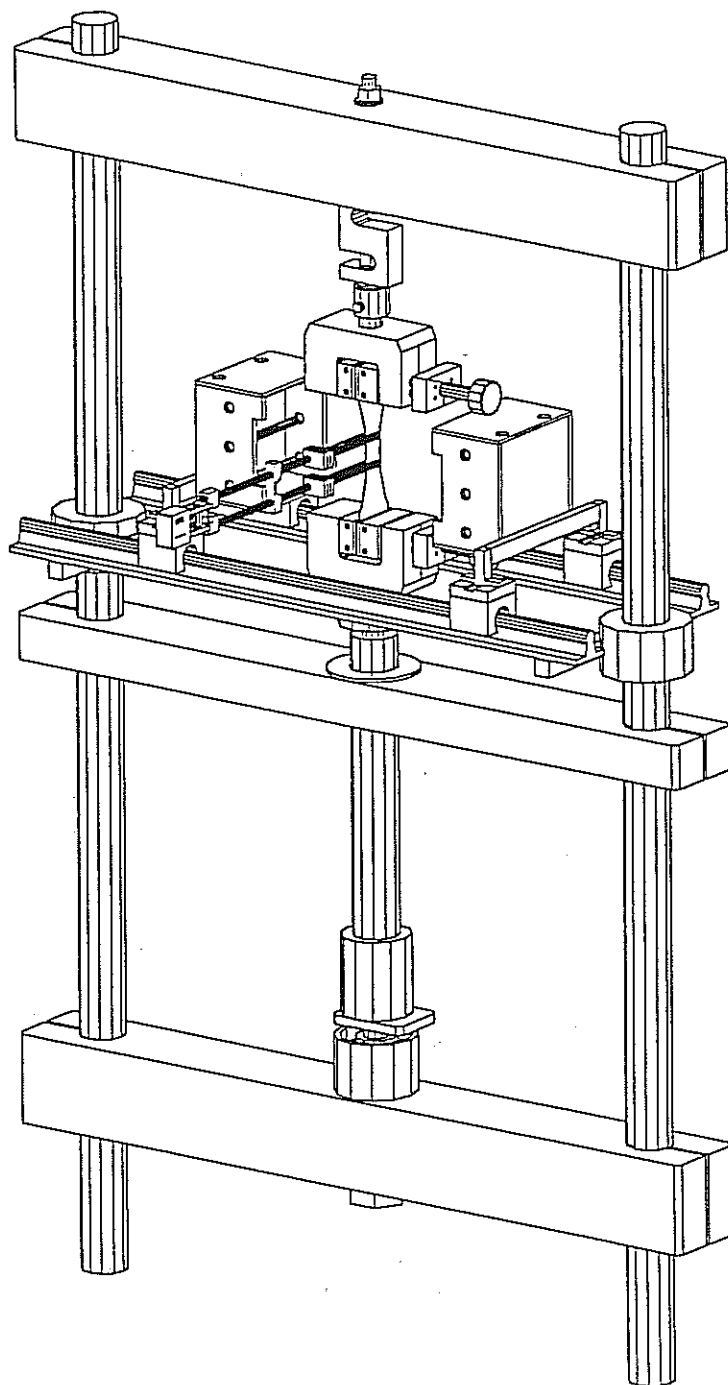


Fig. III.A.2 Vue d'ensemble du dispositif expérimental de traction à chaud sur feuillets minces.

L'ensemble des pièces est en AU4G, ce qui favorise l'évacuation de la chaleur dans le circuit de refroidissement. Ce dernier est constitué par une piste usinée dans le fond du four. Une plaque collée à l'araldite et polie sur une face constitue le fond du four.

Ce dispositif permet d'atteindre une température maximale de 1000°C mais sa température nominale d'utilisation est de 800°C.

L'originalité de ce dispositif, outre sa grande simplicité et son faible coût, tient dans le système de régulation : Nous avons adopté le système 3-zones (figure III.A.3).

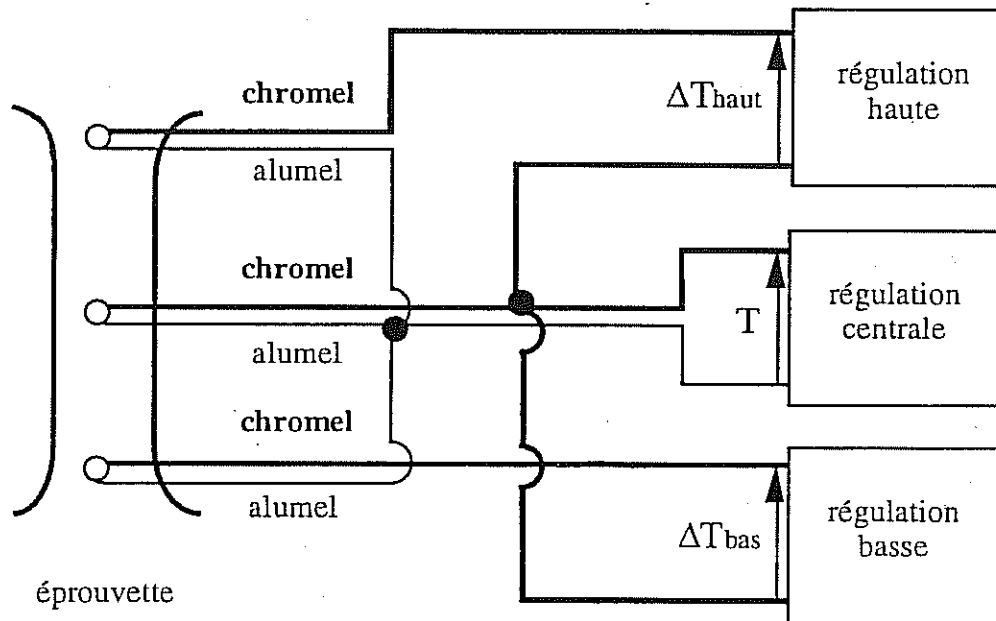


Fig. III.A.3 : Principe de la régulation 3-zones.

Afin de limiter les gradients verticaux, nous disposons 3 thermocouples sur l'éprouvette: Un thermocouple central qui pilote les lampes centrales via une régulation Eurotherm pour se caler sur la consigne; deux thermocouples (haut et bas) de part et d'autre de la base de mesure montés en opposition avec le thermocouple central pilotant les deux autres paires de lampes (respectivement haute et basse). Une régulation indépendante de l'Eurotherm doit annuler le ΔT haut et le ΔT bas en pilotant les paires de lampes correspondantes. Un tel système de régulation dynamique permet de restreindre les ΔT sur 40 mm à moins de 2°C à 700°C, 5°C à 800°C, 8°C à 900°C, 10°C à 1000°C. Ces caractéristiques ont été établies à partir de tests sur éprouvettes instrumentées par des thermocouples de type K soudés.

Une difficulté pratique a été la mesure de la température sur une éprouvette mince. Autant il est possible de souder (microsoudure par point) un thermocouple très fin sur une éprouvette "épaisse", seul moyen de garantir une mesure très précise de la température, autant cela devient très hasardeux sur une éprouvette mince: toute soudure perfore l'éprouvette et en modifie donc le comportement mécanique. Le poids et l'encombrement des fils gênent la manipulation et le montage de l'éprouvette.

Enfin, il n'est plus possible d'utiliser cette technique sur du feuillard oxydé, la couche d'alumine étant très adhérente et isolante.

La technique mise au point consiste à souder des thermocouples de type K (Chromel Alumel) sur une petite tôle en FeCrAl nu. Ce dernier est plié et plaqué sur l'éprouvette par un trombone en Hastelloy. La facilité de montage est très appréciable. Par ailleurs, nous avons pu estimer la précision du dispositif par rapport à des thermocouples soudés : La différence est comprise entre 0 et 4°C suivant la qualité du contact, inconvénient mineur par rapport aux avantages apportés.

(b) Mises au point

Pour que ce système soit efficace, il faut que l'effet des différentes lampes soit découplé. Initialement, nous avons eu de nombreuses difficultés à réguler car les lampes inférieures, en cherchant à réchauffer la zone basse de l'éprouvette chauffaient aussi la zone médiane avec pour résultat d'emballer le four. Pour résoudre ce problème nous avons introduit des intercalaires en FeCrAl qui isolent les lampes les unes des autres. Si l'on perd un peu en rendement (Le FeCrAl se ternit par oxydation), l'efficacité en régulation est très améliorée. Par ailleurs, pour se protéger des effets du rayonnement direct et améliorer encore ce découplage, nous avons intercalé un écran en FeCrAl ondulé préoxydé entre les lampes et l'éprouvette. Le résultat en terme de régulation est excellent. L'ensemble du dispositif, initial et modifié est représenté sur la figure III.A.4.

III.A.3.2 Amarrage-préparation des éprouvettes

L'amarrage des éprouvettes fines est problématique. En général, les éprouvettes planes, métalliques ou autres, sont maintenues dans des mors pneumatiques ou mécaniques (de type auto-serrant) qui présentent deux inconvénients: ils n'est pas facile de les adapter à des essais à chaud (refroidissement), de plus leur surface est généralement striée afin de permettre un bon accrochage mécanique de l'éprouvette. Dans notre cas, il est délicat d'employer de tels mors car ils risquent d'endommager sérieusement le matériau.

Est-il possible d'utiliser des mors lisses? Un calcul simple avec un coefficient de frottement statique de 0,25 entre mors et feuillard montre que la force de serrage doit être deux fois plus élevée que la force appliquée sur l'éprouvette. Cela risque d'être délicat mais est théoriquement possible.

Nous avons donc dessiné des mors à serrage mécanique, une vis imposant une translation à la partie mobile du mors, guidée dans son mouvement par 4 axes en acier de diamètre 6 mm. La position de ces axes a été déterminée à l'aide de calculs par éléments finis destinés à optimiser la répartition de la pression de serrage sur la tête de l'éprouvette. La force de serrage est imposée par la vis.

Les parties fixes et mobiles du mors sont traversées par un circuit de refroidissement. L'ensemble est en AU4G, sauf les axes, la vis et les plaques rapportées en contact avec l'éprouvette qui sont en acier.

Le mors supérieur s'adapte au capteur d'effort, le mors inférieur est lié à un pot de métal de Wood vissé sur le vérin afin de permettre l'alignement du dispositif.

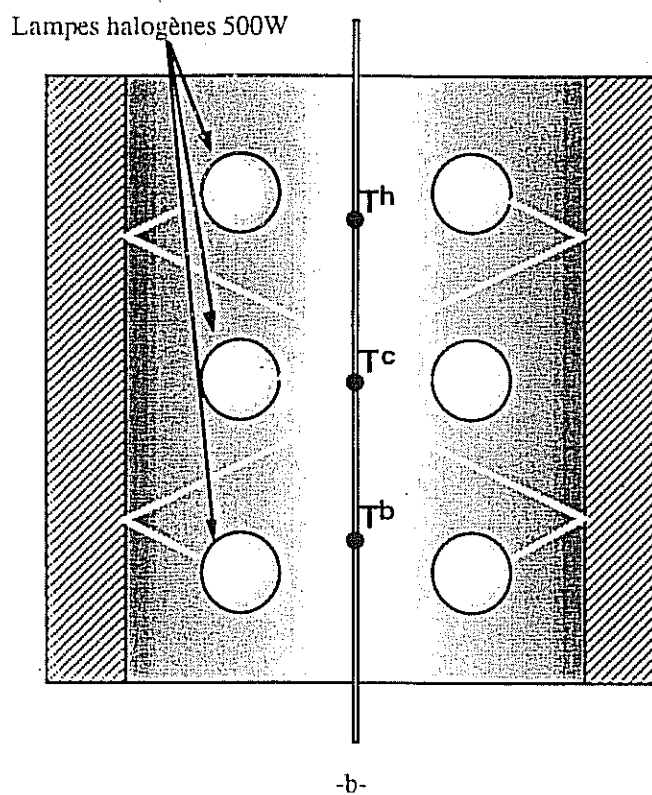
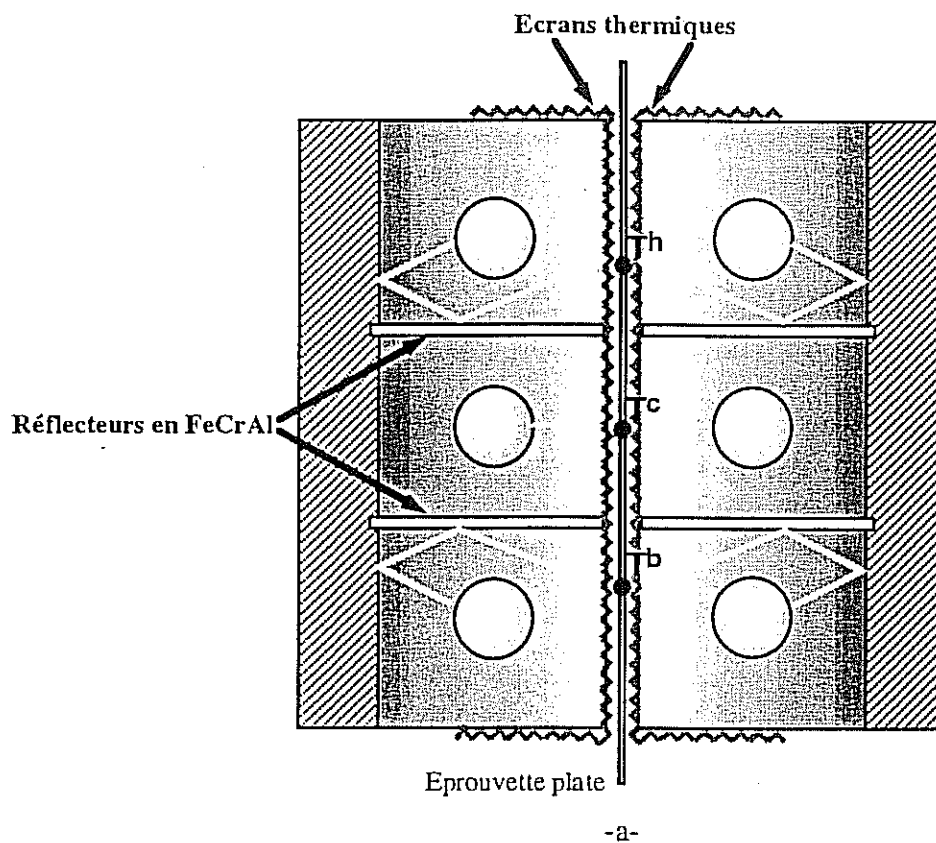


Fig. III.A.4 Dispositif modifié (-a-) et initial (-b)

(b) Mises au point

Nous avons pu constater au cours de tests préliminaires que le système d'amarrage des éprouvettes ne donnait pas satisfaction dès que la charge excédait 200 à 300 N. Pour résoudre ce problème, nous avons du tailler un épaulement dans les mors et coller des cales sur les éprouvettes afin d'éviter tout glissement. Ce système présente également l'avantage de permettre un *alignement* et un *positionnement* corrects et faciles de l'éprouvette.

En pratique, on colle une plaque rectangulaire en AU4G (cales) aux faces rectifiées sur chaque tête d'éprouvette à l'aide du montage illustré sur la figure III.A.5. L'ensemble est collé sous une presse chauffante. Grâce aux différences de coefficients de dilatation entre l'acier réfractaire et l'AU4G, ce montage permet d'avoir un bon parallélisme entre les cales, indispensable pour l'alignement des éprouvettes. Initialement nous utilisions un autre système, aussi efficace, mais ne permettant de traiter qu'une éprouvette à la fois. Le système récent permet d'en traiter 7.

Bien que l'ensemble du mode opératoire soit un peu fastidieux, l'éprouvette ainsi modifiée peut supporter n'importe quelle charge dans la gamme d'utilisation de la machine sans glisser.

Notons enfin que pour obtenir satisfaction il faut parfaitement aligner les mors. Ceci est fait à l'aide d'une plaque rigide dotée de deux épaulements. L'alignement se fait par gravité après fusion du métal de Wood.

III.A.3.4 Extensométrie

(a) Description

Le dispositif extensométrique a constitué une difficulté majeure dans la mise au point du dispositif expérimental et constitue encore aujourd'hui, dans certaines configurations d'essai le "maillon faible" de la chaîne de mesure. Les données du problème sont simples: mesurer localement l'allongement d'un feuillard fin de 45 mm à l'aide d'un dispositif souple d'emploi, précis, non endommageant pour l'éprouvette et ne perturbant pas la mesure, susceptible enfin d'être employé à chaud.

Sans passer en revue les très nombreux prototypes réalisés (des semaines de travail), force est de constater qu'une fois de plus la simplicité a été payante. Le principe adopté est le suivant:

Le capteur proprement dit est un extensomètre classique de marque MTS, extrêmement sensible et précis dans sa plage de linéarité. Cet extensomètre est fixé à un dispositif articulé constitué de deux longues (≈ 250 mm) cannes d'alumine (diam. 6 mm) reliées par une pièce métallique flexible qui permettent de porter l'extensomètre à l'extérieur de la zone chaude. Ces cannes sont fixées sur l'éprouvette par pincement avec deux autres tiges d'alumine plus courtes (diam. 5 mm). Toutes les pièces métalliques sont en Zircalloy IV (alliage à faible coefficient de dilatation) afin d'assurer une bonne stabilité dimensionnelle du dispositif en température.

L'ensemble du dispositif est représenté sur la figure III.A.6. On peut remarquer que les cannes ont été taillées afin de réduire l'aire de contact entre pince et éprouvette. Dans le schéma ne figure pas le dispositif de contrepoids qui a été réalisé afin d'annuler le poids de l'extensomètre et en règle générale, tous les efforts (flexion, torsion, cisaillement) qu'il pourrait exercer sur l'éprouvette.

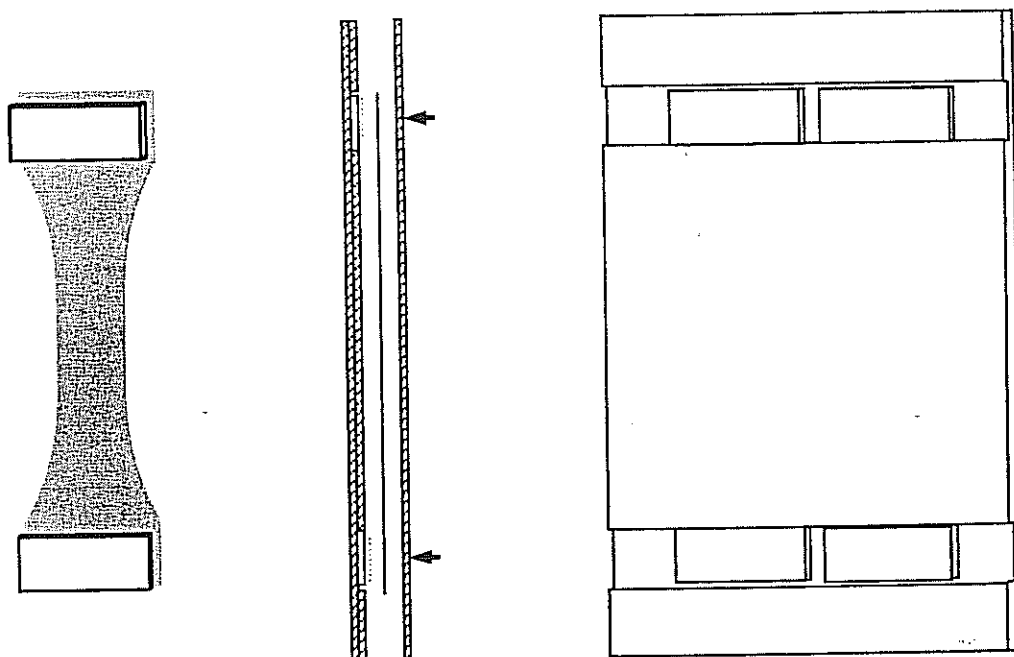


Fig. III.A.6 Préparation des éprouvettes pour l'amarrage. Dispositif pour le collage des plaquettes sur les têtes.

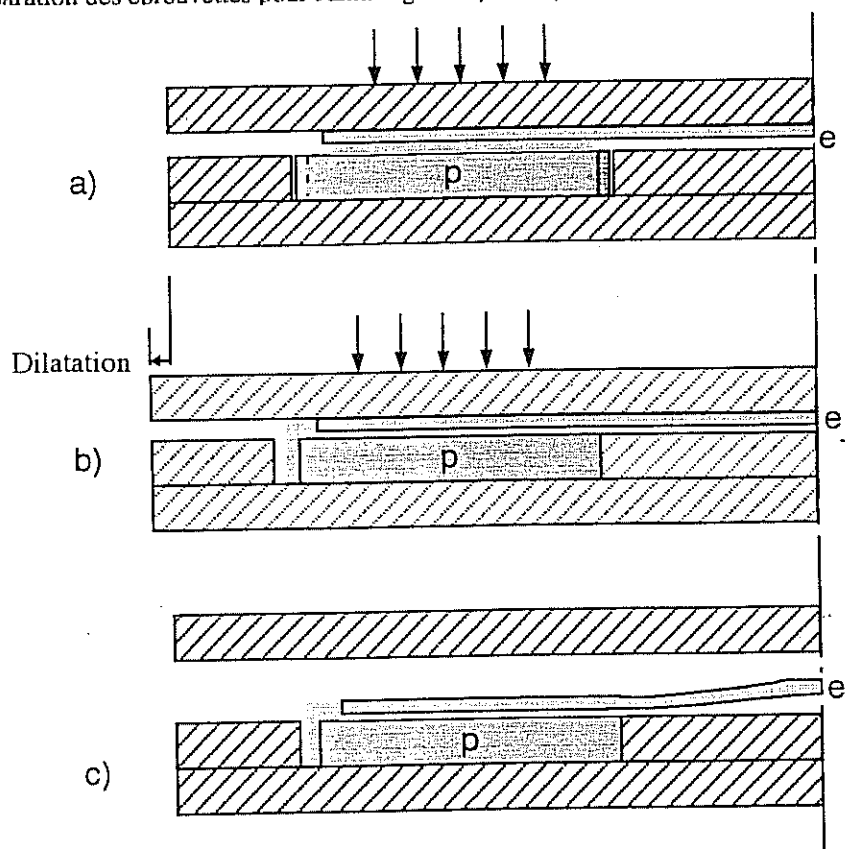


Fig. III.A.7 Principe pour l'alignement des têtes. On colle sur les têtes des plaquettes en AU4G. Ces dernières, placées dans les rails (fig III.A.6) ne sont pas forcément bien alignées au départ (a). Le dispositif est placé sous presse chauffante. Lors de la montée en température, le dispositif se dilate (plus pour le montage en AU4G que pour l'éprouvette en acier) ce qui grâce à la faible viscosité de la colle permet aux plaquettes de se recaler sur l'entretoise centrale (b) : Au refroidissement, après polymérisation de la colle, le parallélisme est assuré (c).

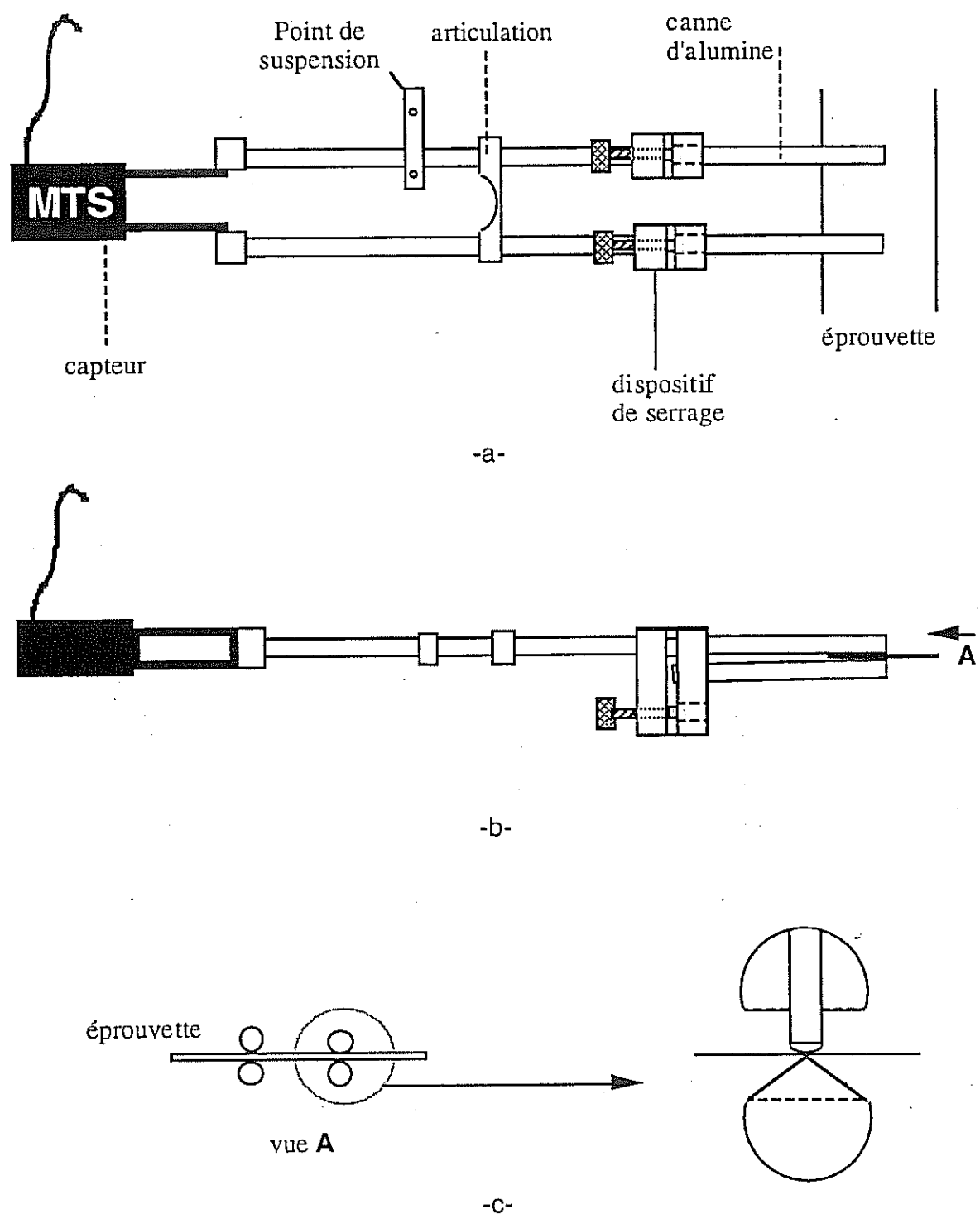


Fig. III.A.8 Principe du système extensométrique pour l'étude de feuillets minces à chaud. Vue de côté (a), vue de dessus (-b-), vue de face (c). On peut noter la géométrie de l'extrémité des cannes destinée à minimiser les effets d'ombrage et l'aire de contact

(b) Mises au point

Ce point étant crucial pour la conduite des essais à chaud, nous en rediscuterons un peu plus loin. De même, pour limiter les effets d'ombrage par les cannes sur l'éprouvette, nous avons fait usiner par rectification des évidements sur une partie de la pince ramenant la zone ombrée de 5 à 2 mm d'épaisseur.

III.A.3.5 Pilotage et acquisition

Le système était initialement piloté par un rack électronique bâti autour d'une régulation Eurotherm facilement programmable, autorisant des rampes et des paliers de charge ou de déformation. C'est en particulier le dispositif qui a été utilisé pour les essais à froid. Toutefois, cette configuration présente des inconvénients majeurs: Ce type de régulation étant conçu initialement pour des fours, le calculateur ne tient compte que de points par seconde et est donc peu adapté à des systèmes à très faible inertie comme une chaîne mécanique. En pratique, pour les essais de fluage à froid, la machine mettait un temps trop long pour atteindre la consigne de charge.

(b) Mises au point

Nous avons alors complètement reconçu le système en utilisant une régulation très simple non programmable mais pilotée par un ordinateur PC à l'aide du logiciel Notebook, qui permet également d'effectuer l'acquisition simultanée des signaux. C'est ce système qui a été utilisé pour les essais à chaud.

CHAPITRE IV

EFFETS MECANQUES DU VIEILLISSEMENT

IV.1 Moyens d'étude.....	181
IV.1.1 Techniques expérimentales.....	181
IV.1.2 Outils numériques.....	181
IV.2 Comportement mécanique du feillard vieilli	185
IV.2.1 Comportement à froid.....	185
IV.2.2 Comportement à chaud.....	193
IV.2.2.1 Etude préliminaire.....	193
IV.2.2.2 Résultats expérimentaux.....	199
IV.3 Instabilités dimensionnelles.....	204
IV.3.1 Instabilités cycliques (Rochet thermique)	204
IV.3.1.1 Fortes épaisseurs d'oxyde	206
IV.3.1.2 Faibles épaisseurs d'oxyde.....	210
IV.3.1.3 Synthèse.....	212
IV.3.2 Instabilités isothermes	215
IV.3.2.1 Origine des contraintes de croissance	217
IV.3.2.2 Analyse classique des essais de déflexion.....	218
IV.3.2.3 Modèle numérique.....	220
IV.3.2.4 Comparaison avec l'expérience.....	215
Annexe IV.A.....	228
IV.A.1 Cahier des charges	228
IV.A.2 Montages de vieillissement	228
IV.A.3 Analyse physique.....	231
IV.A.4 Avantages et inconvénients du Montage n°3.....	233

CHAPITRE IV

EFFETS MECANQUES DU VIEILLISSEMENT

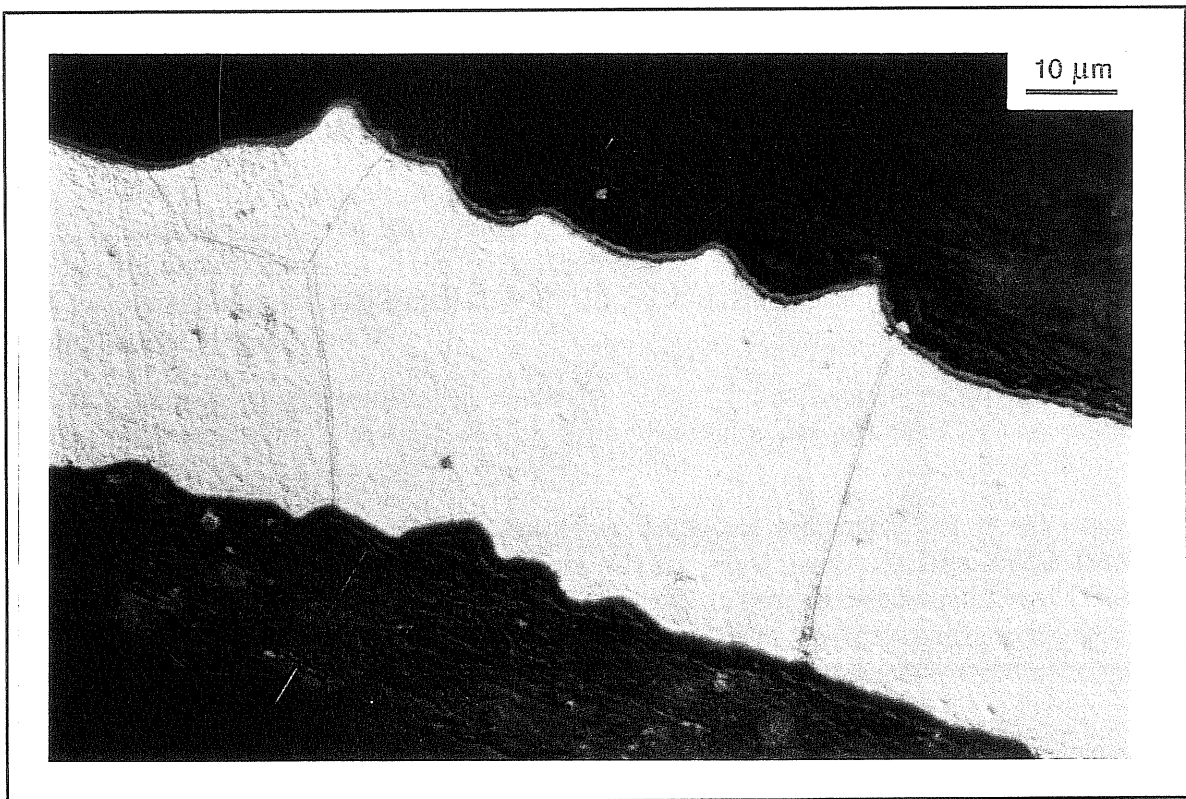


Fig. IV.0 Coupe longitudinale d'un monolithe cyclé sur banc moteur à haute température (plus de 1000°C).
Microscopie optique , attaque à l'eau régale glycinée. Déformations du composite oxyde métal.

CHAPITRE IV

EFFETS MECANQUES DU VIEILLISSEMENT

Introduction

Nous avons examiné dans le chapitre II les transformations microstructurales que subissait le feuillard en température et constaté que la plus significative était la formation d'une couche d'alumine dont la morphologie, la cinétique et le mode de croissance variaient avec la température.

Au-dessus de 950°C sous air, la couche qui se forme est principalement constituée d'alumine- α , dense, adhérente et d'épaisseur relativement uniforme, pouvant atteindre 4 μm d'épaisseur sur chaque face quand l'aluminium est sur le point d'être épuisé. Il est clair que cette couche ne va pas être sans effet sur le comportement mécanique du feuillard vieilli qu'il va nous falloir considérer comme un **composite oxyde-métal naturel**.

Sur ce problème de mécanique d'un composite vient se greffer le problème du vieillissement du feuillard proprement dit : Grossissement du grain, dissolution des précipités, appauvrissement en aluminium.

Expérimentalement il n'est pas possible de découpler totalement les divers aspects du vieillissement. Même si des essais sur éprouvette massive permettraient de s'affranchir de l'effet de la couche d'oxyde, on ne pourrait en revanche la dissocier de la perte en éléments d'alliage. Nous allons plutôt compter sur l'étude microstructurale ainsi que les modèles physiques de comportement établis pour le matériau brut pour essayer de prévoir ou pour le moins d'encadrer le comportement du matériau vieilli.

En référence aux composites à matrice métallique (Toitot, 91), deux aspects mécaniques vont être étudiés : L'effet de **renfort** et l'**instabilité dimensionnelle en cyclage thermique**. De plus, nous essaierons de modéliser la croissance de l'oxyde afin de rendre compte des **instabilités dimensionnelles isothermes** observées sur substrat mince.

Pour étudier ces effets nous avons utilisé des moyens expérimentaux et de calcul dont nous allons détailler les spécificités.

IV.1 MOYENS D'ETUDE

IV.1.1 Techniques expérimentales

Nous avons étudié les effets mécaniques du vieillissement sur le feuillard FeCrAl par des essais mécaniques (traction, fluage) analogues à ceux que nous avons menés sur le matériau brut. Le montage expérimental utilisé est le même que pour le matériau brut (Cf Annexe III.A) La principale difficulté est alors la réalisation d'éprouvettes vieilles. Le détail de la réalisation d'éprouvettes vieilles, à relier à l'étude des conditions d'oxydation du chapitre II.4, est développé dans l'annexe IV.A.

IV.1.2 Outils numériques

L'étude mécanique du feuillard oxydé nécessite de considérer le comportement d'un composite plan métal-oxyde. Si parfois des calculs analytiques simples permettent d'en évaluer les propriétés, dans la plupart des cas l'outil numérique se révèle indispensable.

(a) Géométrie

Le calcul est effectué en deux dimensions et la cellule élémentaire est décrite par la figure IV.1 :

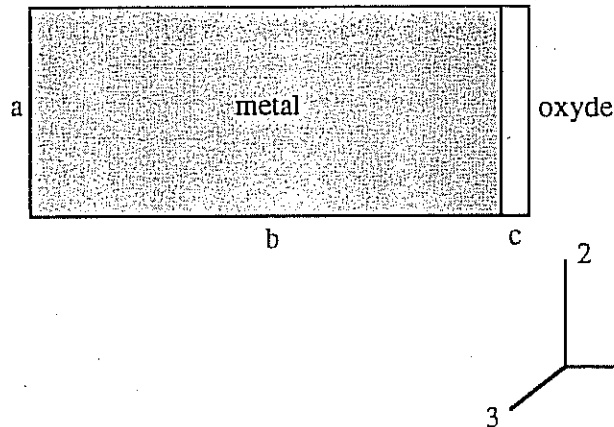


Figure IV.1 Géométrie étudiée.

Du fait de la symétrie du problème, il suffit de considérer la demi-épaisseur $b = 22,5 \mu\text{m}$ du feuillard. On note c l'épaisseur de la couche d'oxyde, paramètre que nous ferons varier. Nous avons adopté une longueur de cellule arbitraire ($a = 10 \mu\text{m}$) puisque les contraintes et déformations sont invariantes par translation suivant la direction 2. Les conditions aux limites du calcul sont dictées par les conditions de symétrie.

Enfin, on adopte une hypothèse de *déformations planes généralisées* : On autorise une déformation non nulle et uniforme suivant l'axe 3 du maillage. Cette condition est indispensable si l'on veut rendre compte de l'isotropie des contraintes thermiques dans le plan 2-3. Un calcul en déformations planes strictes ou en contraintes planes strictes romprait cette symétrie.

(b) Lois de comportement

L'oxyde

L'alumine a un comportement élastique à basse température, le fluage ne devenant significatif qu'au-delà de 1000 °C. Schütze (91) présente une carte mécanismes-déformation de l'oxyde tirée des données d'Ashby-Frost (82).

Néanmoins, ces données sont très dépendantes de la taille de grain de l'oxyde et, au même titre que pour le FeCrAl (Cf chap. III), pour des tailles de grain suffisamment réduites on peut invoquer du contrôle de la vitesse de déformation par les réactions d'interface, comme l'a observé Lavaste (93) sur de l'alumine pure à 99% et à grains fins (environ 0,5 μm). De plus, d'éventuelles impuretés pourraient sensiblement modifier le comportement de la couche. En fait, en ce qui nous concerne nous négligerons la plasticité ou la viscoplasticité de l'oxyde *bien qu'elle soit nécessaire pour l'étude de certains cas que nous préciserons par la suite*. En effet, dans le cas de l'étude du composite soumis à des cyclages thermiques, nous avons vérifié qu'à température donnée, les valeurs de contraintes calculées dans l'oxyde, bien que supérieures à celles du métal conduisaient à des vitesses de déformation négligeables par rapport à celles du métal.

En revanche, l'éventualité d'une rupture en traction est possible. La résistance à la rupture de l'alumine à grains fins est de l'ordre de 4 GPa en compression et est indiquée pour la traction sur la courbe de la figure IV.2 (Lavaste 93). S'il arrive que la contrainte dans l'oxyde dépasse à une température donnée ces valeurs maximales, il va falloir en tenir compte. Nous expliciterons ce point en temps utile.

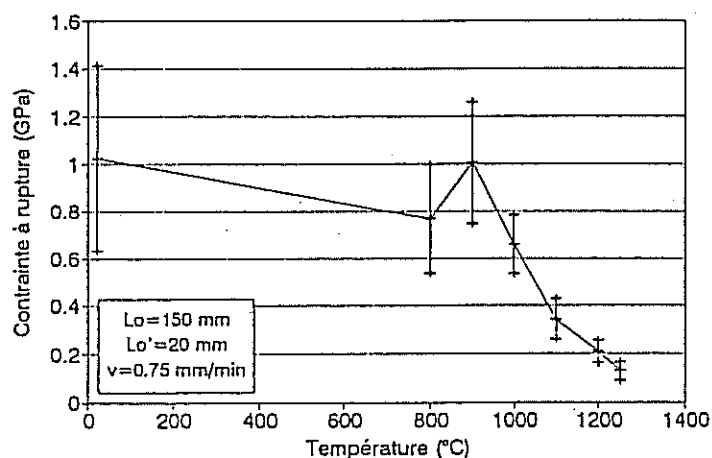


Fig. IV.2 Evolution de la contrainte à rupture en traction de fibres en alumine- α de taille de grain moyenne 0,5 μm en fonction de la température (Lavaste 93).

La couche a un comportement pseudo-plastique. En effet, l'apparition de fissures est immédiatement suivie par un processus de cicatrisation, puisque le substrat mis à nu à chaud se réoxyde rapidement (figure IV.3).



Fig IV.3 Réoxydation en fond de fissure (mécanisme de "healing") d'un FeCrAl oxydé sous air à 1100°C. Les protubérances visibles sont sans doute des alumines de transition dégradées issues des stades initiaux (G=10000).

Un tel mécanisme de rupture suivi d'une nouvelle formation d'alumine dans les interstices à l'échelle microscopique produit un comportement macroscopique voisin de la plasticité parfaite. Pour intégrer cette particularité dans notre calcul, nous avons adopté pour l'oxyde un comportement parfaitement élastique en compression, ainsi qu'en traction en-dessous de la limite de rupture. Au-delà de celle-ci, nous avons retenu un comportement parfaitement plastique, comme l'indique qualitativement la figure IV.4 :

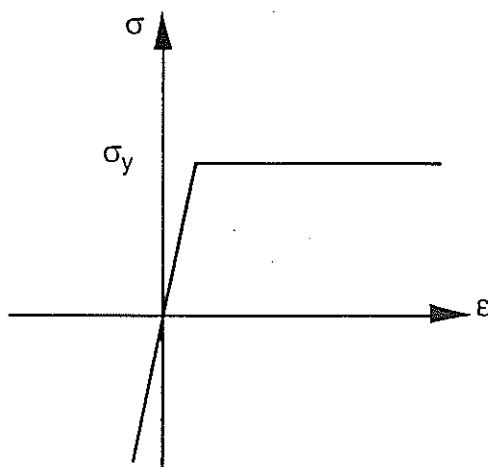


Fig.IV.4 Loi de comportement uniaxiale de l'oxyde: élastique en compression, élastique parfaitement plastique en traction. La limite en compression existe (environ 4000 MPa à l'ambiante) mais nous supposons que l'oxyde est parfaitement élastique.

Les coefficients de dilatation sont présentés dans le tableau IV.1 avec à titre indicatif ceux du FeCrAl.

T (°C)	α (20°C-T) Alumine (*10 ⁻⁶ K ⁻¹)	α (20°C-T) FeCrAl (*10 ⁻⁶ K ⁻¹)
-50	4,5	
20	-	0
100	5,9	11,7
200		12,1
300		12,4
400		12,6
500	7,4	13,0
556*		
600		13,8
700		13,8
800		14,3
900		14,9
1000	8	15,5
1100		16,1

Tableau IV.1: Coefficients de dilatation de l'alumine (Lavaste 93) et du FeCrAl (Données Sandvik Steel).

Le module d'Young vaut : $E = 380000 * [1 - 0.00012 * (T(°C) - 25)]$ MPa, et le coefficient de Poisson, que nous considérerons comme indépendant de la température :

$$\nu = 0.22$$

Pour la contrainte à la rupture nous avons retenu les valeurs de la figure IV.2.

Le FeCrAl

La loi de comportement utilisée pour décrire le comportement du FeCrAl est tirée du chapitre III. On écrit alors :

$$\epsilon = \epsilon^{el} + \epsilon^{pl} + \epsilon^{vp} \quad (IV.1)$$

La déformation totale est ainsi la somme des composantes élastiques, plastiques et viscoplastiques. Les caractéristiques élastiques et leur évolution avec la température ont été fournies dans le chapitre III. En ce qui concerne la partie plastique, on affecte au matériau un comportement élastique parfaitement plastique caractérisé par le seuil d'élasticité R_0 . Ces valeurs sont inspirées par les résultats expérimentaux. Le dernier terme étant fourni par la relation III.28. On écrit plus spécifiquement :

$$\dot{\epsilon}^{vp} = \left(\frac{(\sigma - \sigma_0(T))}{K_1(T)} \right)^{n_1} + \left(\frac{\sigma}{K_2(T)} \right)^{n_2} \quad (IV.2)$$

avec $n_1=2$ pour la partie contrôlée par les réactions d'interface (Cf Chap. III) et $n_2=9$ pour la partie fluage dislocations.

Nous avons tabulé les valeurs des divers coefficients dans le tableau IV.2.

Température (°C)	K_1 (MPa.s ^{1/2})	K_2 (MPa.s ^{1/9})	σ_0 (MPa)	R_0 (MPa)
0	10^{16}	1.710^{11}	450	450
100	410^{11}	10^8	350	350
200	1.410^9	1.310^6	350	350
300	3.310^7	82200	350	350
400	2.310^6	11500	250	350
500	331000	2690	200	320
600	71700	860	20	250
700	20000	334	2	150
800	6667	121	1.48	100
900	3162	77	0.96	50
1000	1581	50	0.5	50
1100	953	33	0.3	50

Tableau IV.2: Coefficients caractérisant le comportement mécanique du FeCrAl (cf chapitre III)

Ce sont les valeurs ci-dessus que nous avons utilisées pour nos calculs.

IV.2 COMPORTEMENT MÉCANIQUE DU FEUILLARD VIEILLI

L'effet le plus remarquable qui nous intéresse ici est l'effet de renfort entraîné par la présence de l'oxyde. Après oxydation, on n'a plus affaire à un matériau métallique mais à un composite oxyde-métal dont la rigidité et le comportement en fluage devraient être nettement supérieurs.

IV.2.1 Comportement à froid

Nous avons réalisé à froid sur éprouvettes vieilles à 1100°C des essais de traction pilotés en vitesse de déformation. Le degré de vieillissement a été évalué par des mesures *post-mortem* de teneurs d'aluminium résiduel dans la zone centrale des éprouvettes.

Deux vitesses de déformation ont été utilisées en raison des effets de viscoplasticité basse température déjà observés sur le feuillard : 10^{-3} s^{-1} (rapides) et 10^{-5} s^{-1} (lents).

(a) Résultats

La courbe de traction d'un feuillard oxydé, à comparer avec la courbe correspondant au feuillard brut, peut se diviser en 3 parties (figure IV.5).

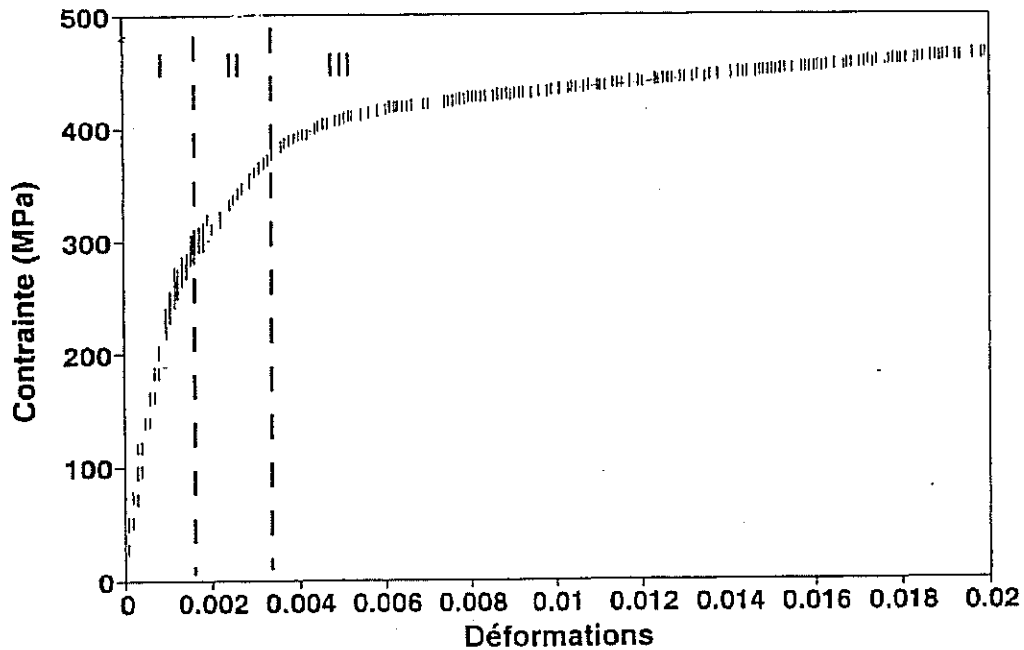


Fig.IV.5 Exemple de courbe de traction à 10^{-5}s^{-1} sur matériau vieilli montrant 3 stades.

- $0 < \epsilon < 0,2\%$ environ. Une partie linéaire dont la pente fournit le module d'élasticité du composite.
- $0,2 < \epsilon < 0,4\%$ environ. Une deuxième partie quasi-linéaire mais de pente plus faible.
- $0,4 < \epsilon < \epsilon_R$ Une troisième partie non-linéaire aboutissant à la rupture de l'éprouvette.

Nous avons ensuite représenté l'évolution de diverses propriétés mécaniques en fonction du niveau de vieillissement symbolisé par la teneur en aluminium résiduel (Cf chap II.3). Nous commençons avec la déformation à la rupture (figure IV.6).

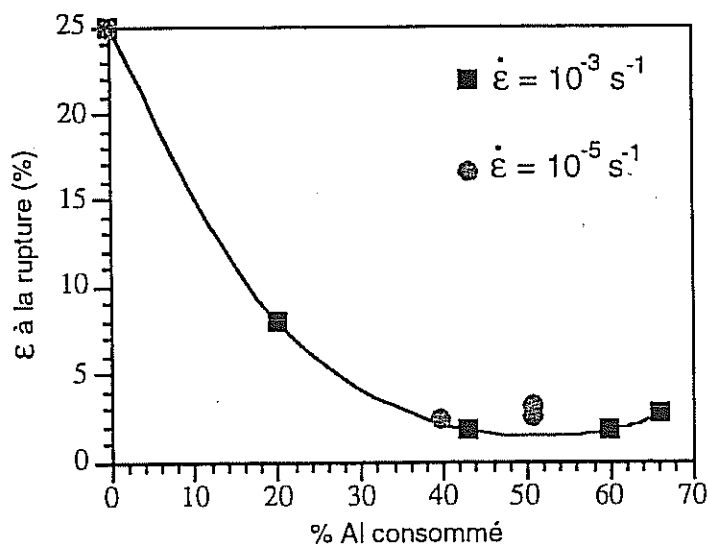


Fig.IV.6 Evolution de la déformation à la rupture en fonction du vieillissement.

La ductilité des éprouvettes décroît de manière marquée avec le vieillissement d'une valeur comprise entre 20 et 25 % pour le feuillard brut à 2-3% pour un feuillard doté d'une couche de près de 2 µm de chaque côté.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés à l'évolution des propriétés élastiques du composite oxyde métal. La raideur normalisée par l'épaisseur du feuillard brut E^* (figure IV.7 -a-) augmente initialement avec l'épaisseur de l'oxyde comme on pouvait logiquement l'espérer mais décroît ultérieurement. Nous avons également représenté l'évolution du module d'Young réel (figure IV.7 -b-) (raideur normalisée par l'épaisseur réelle du feuillard) qui, lui, passe par un maximum avant de redécroître. Dans les deux cas nous avons comparé les résultats expérimentaux aux prévisions d'un modèle à deux barres simples.

Enfin, nous avons représenté l'évolution des limites d'élasticité à $\sigma_{0,2}$ et $\sigma_{0,02\%}$ (figure IV.8) et ce pour les deux vitesses de sollicitation adoptées. La contrainte d'écoulement décroît de manière spectaculaire, surtout $\sigma_{0,02\%}$ qui passe de 450 MPa à 250 MPa.

10 µm

(b) Interprétation

(i) Evolution des propriétés élastiques

La figure IV.9 représente le module d'Young du composite comparé aux prévisions fournies par un modèle à deux barres. On écrit:

$$E_{co} = \frac{e_m E_m + 2e_{ox} E_{ox}}{e_m + 2e_{ox}} \quad (IV.3)$$

Les relations II.7 et II.9 permettent de relier e_m et e_{ox} avec la teneur en aluminium résiduel.

On peut constater que le module du composite croît effectivement avec le vieillissement pour stagner voire décroître pour des niveaux de vieillissement plus élevés. Trois facteurs peuvent intervenir : La perte en élément d'alliage, les fluctuations d'épaisseur et la texture après croissance des grains. Les deux premiers facteurs ne peuvent expliquer cette différence. La perte d'aluminium joue certainement () un rôle mineur. D'autre part, même si au cours du chapitre II nous avons constaté fréquemment des amincissements locaux pouvant dépasser 5%, voire atteindre 10% de l'épaisseur du composite, ces anomalies étaient plutôt localisées et en moyenne, ne provoquent pas une diminution d'épaisseur supérieure à 1% par rapport au modèle (chapitre II.2). Par contre nous avons rappelé l'extrême anisotropie des propriétés élastiques de la ferrite (III.1).

(ii) Forme de la courbe de traction

Notre interprétation pour expliquer la forme de la courbe de traction découle de l'aspect composite du feuillard. Le premier stade correspond à l'élasticité du composite. Le deuxième stade correspond à la plastification du métal, l'oxyde restant élastique. Il s'en suit un changement de pente de la courbe de traction. Le dernier stade correspond à l'endommagement progressif de la couche d'oxyde (figure IV.12) avec la déformation. Ainsi $\sigma_{0,02\%}$ permet d'évaluer le début de plastification du métal, alors que $\sigma_{0,2\%}$ se rapproche de la contrainte déclenchant l'endommagement. L'analyse quantitative de ces résultats serait totalement erronée sans la prise en compte de l'état de contraintes résiduelles dans le composite.

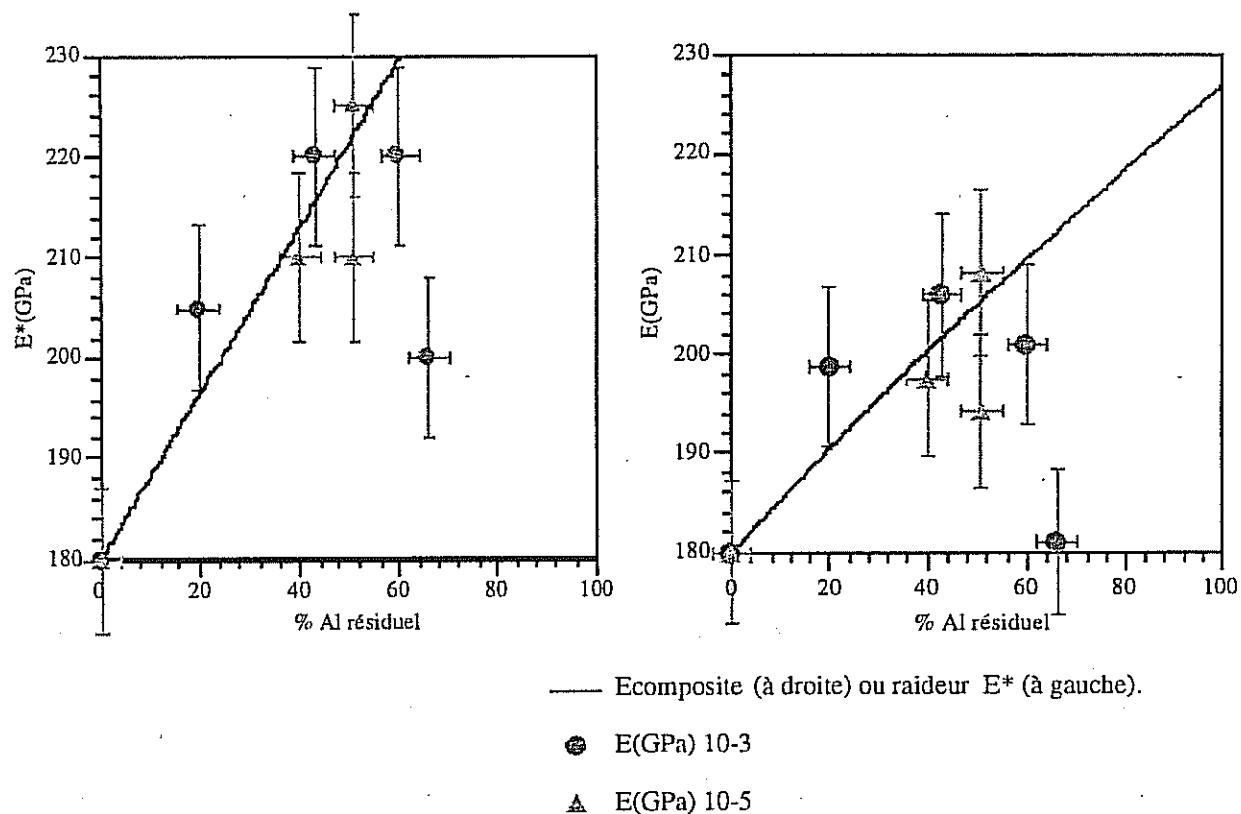


Fig. IV.7 a, b Comparaison de la raideur et du module d'Young avec les prévisions du modèle deux-barres.

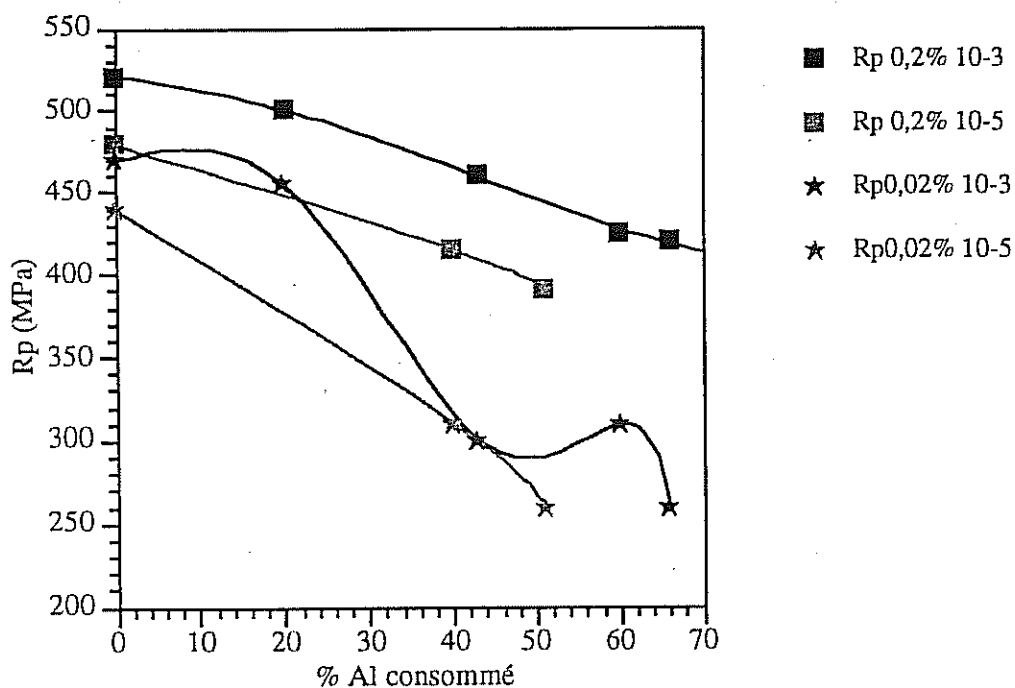


Fig. IV.8 Evolution de la limite d'écoulement apparente avec le vieillissement.

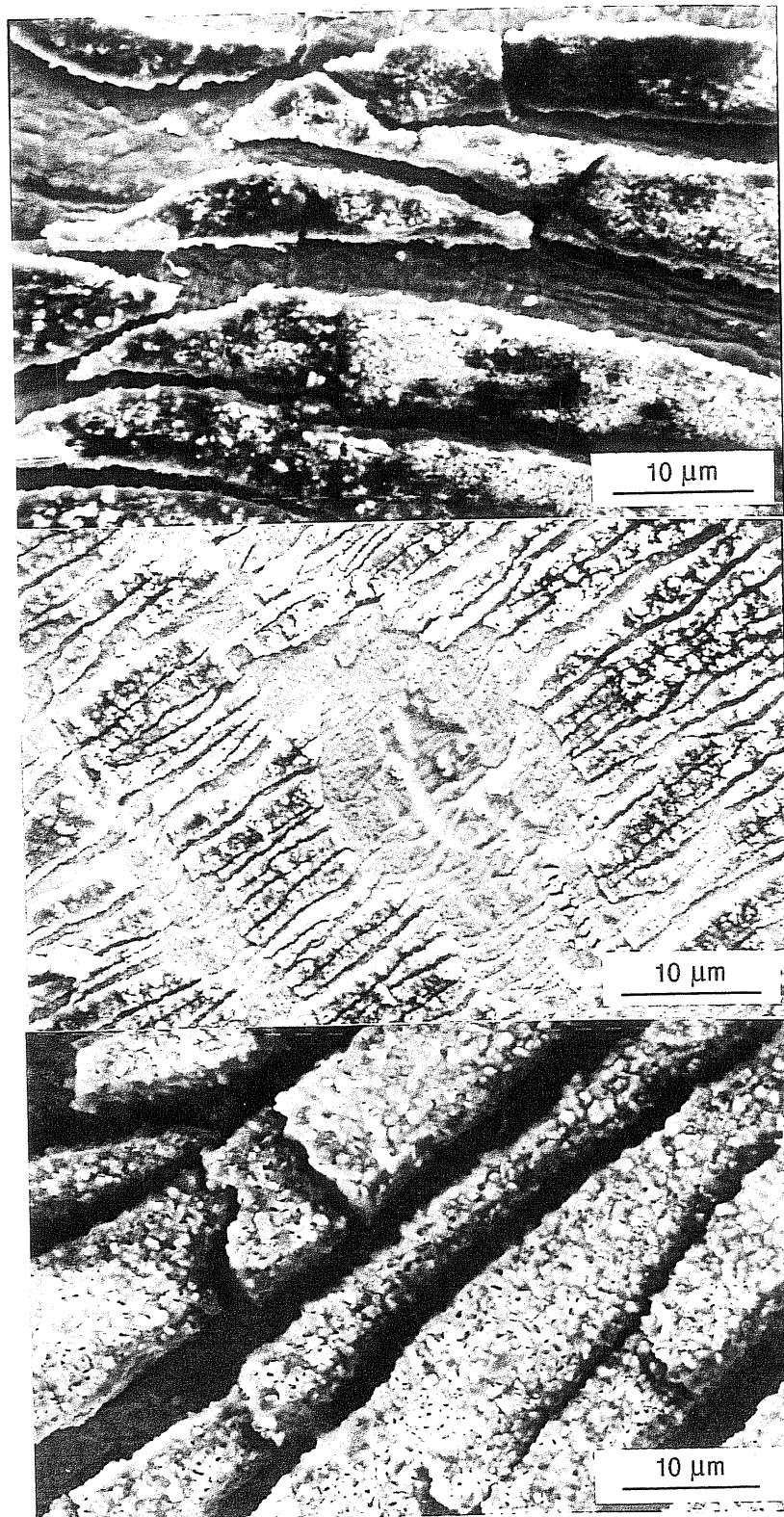


Fig. IV.9 Endommagement de la couche d'oxyde pour diverses épaisseurs (divers niveaux de vieillissement).

(iii) Evolution des limites d'écoulement

L'effet de vitesse existe tout comme pour le matériau brut (Cf chap. III) et ce dans les mêmes proportions. Ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la viscoplasticité basse température est attribuée à l'activation thermique du glissement des dislocations dans le réseau de la ferrite. Les effets du vieillissement sont alors mineurs, ce que confirme le parallélisme des courbes $\sigma_{0,2\%}$ en fonction de l'aluminium résiduel. Intéressons nous maintenant à la diminution des contraintes d'écoulement.

Nous avons évalué à l'aide du modèle numérique les contraintes résiduelles au refroidissement du composite plan oxyde-métal pour une température de formation de 1100°C. Les lois de comportement du métal et de l'oxyde sont celles présentées en début de chapitre et la vitesse de refroidissement prise en compte est lente ($\approx 1^\circ\text{C}/\text{mn}$) pour simuler un refroidissement four coupé. Le tableau IV.3 fournit les valeurs des contraintes résiduelles dans le métal et dans l'oxyde en fonction de l'épaisseur relative $2e_{\text{ox}}/e_{\text{met}}$.

$e_{\text{ox}} (\mu\text{m})$	0,315	0,549	0,747	0,9	1,8	3,6
$e_{\text{relative}} (\%)$	1,4	2,24	3,32	4	8	16
$\sigma_{22\text{métal}}$ (MPa)	41,35	60,36	82,71	95,87	162	263
$\sigma_{22\text{oxyde}}$ (MPa)	-2954	-2694	-2491	-2397	-2031	-1644

Tab. IV.3 Contraintes résiduelles après refroidissement dans le composite métal-oxyde calculées pour une vitesse de refroidissement lente ($10^\circ\text{C}/\text{mn}$).

En corrigeant les valeurs obtenues pour $\sigma_{0,02\%}$ par les contraintes résiduelles dans le métal, on obtient le graphe de la figure IV.10 : L'adoucissement du métal par perte d'élément d'alliage, par grossissement de grain ou par recuit semble être du second ordre par rapport à l'effet des contraintes résiduelles consécutives au refroidissement.

Par ailleurs, le niveau de contraintes résiduelles de compression dans l'oxyde permet d'évaluer la déformation à partir de laquelle commence l'endommagement de la couche. Pour l'éprouvette de la figure IV.5 on observe une déformation seuil d'endommagement d'environ 0,4%.

A froid, l'oxyde est en compression d'environ 1750 MPa. Pour une contrainte à la rupture en traction de 400MPa et un module d'environ 400 GPa, la déformation seuil d'endommagement en traction vaut alors 0,53%. Cette valeur est cohérente avec la valeur expérimentale.

(iv) Diminution de la ductilité

En raison des faibles teneurs initiales en carbone de l'alliage, on ne peut attribuer la baisse de la ductilité à la présence de carbures. Néanmoins, la croissance de grain (Pineau, Zaoui, François, 93) et surtout la présence de l'oxyde favorisent une rupture prématurée du feuillard. En effet, sous l'effet de la fissuration de l'oxyde après que le seuil d'endommagement ait été dépassé, on introduit un effet d'entaille ce qui, en raison de la faible épaisseur du substrat, va rapidement induire une striction fatale à l'éprouvette (figure IV.11).

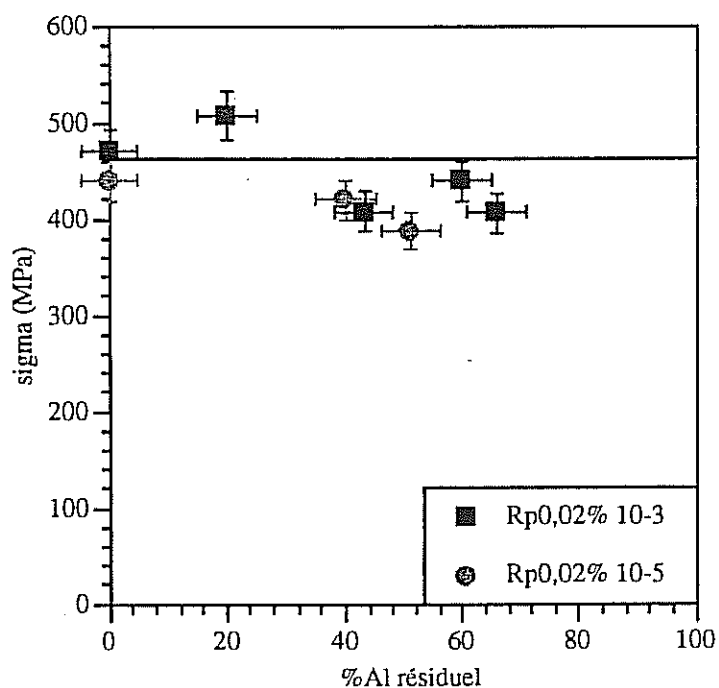


Fig. IV.10 Limite d'écoulement à 0,02% corrigée des contraintes résiduelles calculées pour le composite oxyde-métal.

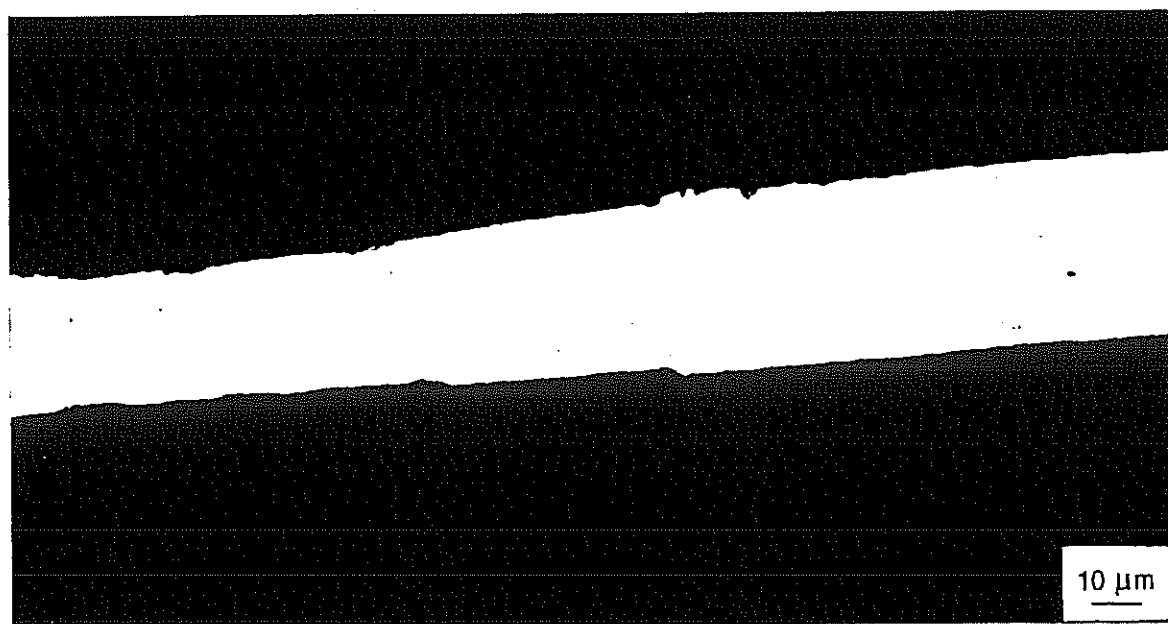


Fig. IV.11 Vue en microscopie optique, attaque à l'eau régale glycinée, d'un feuillard vieilli 168 h à 1100°C. Déformation marquée (striction) du métal consécutive à la rupture de la couche d'oxyde.

Le refroidissement d'une feuille mince de FeCrAl oxydée à haute température induit d'importantes contraintes résiduelles (traction dans le métal, compression dans l'oxyde) dans le composite oxyde-métal. L'intensité de ces contraintes qui peuvent atteindre 300 MPa dans le métal et plusieurs GPa dans l'oxyde dépend de la température de formation de l'oxyde, de la vitesse de refroidissement et de l'épaisseur relative des deux couches.

L'effet de renfort résultant de la présence de la céramique est mesurable mais contrairement aux prévisions du modèle à deux barres, cet effet est asymptotique, sans doute à cause d'évolutions métallurgiques. De plus, la ductilité du feuillard vieilli est considérablement réduite par rapport au matériau brut, en raison de la concentration de contraintes induite par la rupture de la couche d'oxyde.

IV.2.2 Comportement à chaud

Bernstein (85) a modélisé et étudié l'effet de l'oxydation sur des éprouvettes massives en nickel polycristallin. Il a observé que sous oxygène à 1000°C, la vitesse de fluage secondaire augmentait dans un premier temps, puis diminuait de manière sensible. L'accroissement initial sera rediscuté lors de l'étude de la stabilité dimensionnelle du matériau mais d'ores et déjà on peut affirmer que la diminution finale de la vitesse de fluage est liée à l'effet mécanique de la couche d'oxyde, qui reprend une partie de la charge appliquée.

Si l'effet de l'oxyde est sensible sur une éprouvette massive, il doit l'être *a fortiori* sur une éprouvette mince. Ainsi, pour de faibles charges, le fluage du feuillard composite oxyde-métal doit être ralenti, voire stoppé. C'est ce que nous allons examiner par une analyse mécanique préliminaire suivie par quelques résultats expérimentaux.

IV.2.2.1 Etude préliminaire

(a) Effet de la couche d'oxyde

Afin de prévoir l'effet mécanique de la couche d'alumine, il est souhaitable de commencer avec un modèle simple, en l'occurrence le modèle dit "à deux barres". Il s'agit tout simplement de considérer la mise en parallèle d'une barre élastique, l'oxyde, et d'une barre élastoviscoplastique, le métal. On indicera les contraintes σ et les déformations ϵ par m pour le métal et o pour l'oxyde.

La fraction de la section totale correspondant à l'oxyde est notée f_o , celle correspondant au métal :

$$f_m = (1 - f_o)$$

L'oxyde est caractérisé par son module élastique E_o et l'on suppose que le métal a un comportement élastoviscoplastique sans seuil :

$$\dot{\epsilon}_m^{vp} = K(\sigma_m)^n \quad (IV.4)$$

On caractérise alors le métal par son module E_m ainsi que par les coefficients K et n ($n > 1$). Calculons la réponse du système à un créneau de charge, correspondant à un essai de fluage à contrainte imposée σ .

On considérera par ailleurs que les contraintes résiduelles dans le métal ont été entièrement relaxées avant l'essai, ce qui n'est vrai que si l'essai s'effectue à suffisamment haute température et que l'on a attendu suffisamment longtemps avant la mise en charge (typiquement quelques minutes). L'état de contraintes résiduelles, donc l'histoire de l'éprouvette sont aussi importants : Une éprouvette trempée et une refroidie lentement ne présenteront certainement pas un comportement identique, surtout en début d'essai.

Les équations à écrire sont :

(i) L'équilibre

$$\sigma = \sigma_m f_m + \sigma_o f_o \quad (IV.5)$$

et, pour $t > 0$,

$$\dot{\sigma}_m f_m + \dot{\sigma}_0 f_0 = 0 \quad (IV.6)$$

(ii) La compatibilité des déformations

$$\varepsilon_m = \varepsilon_0 \text{ et } \dot{\varepsilon}_m = \dot{\varepsilon}_0 \quad (IV.7)$$

(iii) Les lois de comportement

• Oxyde $\varepsilon_0 = \frac{\sigma_0}{E_0} \quad (IV.8)$

• Métal $\varepsilon_m = \varepsilon_m^e + \varepsilon_m^{vp} \text{ et } \varepsilon_m^e = \frac{\sigma_m}{E_m} \quad (IV.9)$

La résolution est simple et donne :

$$\sigma_m = \left[(n-1)At + (\sigma_m^0)^{1-n} \right]^{\frac{1}{1-n}} \quad (IV.10)$$

Où $A = f_0 K \bar{E}$ (IV.11), avec $\bar{E} = \frac{E_m E_0}{f_m E_m + f_0 E_0}$ (IV.12), et $\sigma_m^0 = \frac{\sigma - f_m \sigma_m}{f_0}$ (IV.13)

On peut remarquer que la contrainte dans le métal décroît depuis sa valeur initiale pour $n > 1$, la contrainte dans l'oxyde augmentant en contrepartie. Nous avons illustré ces résultats (figure IV.12) pour $f_0 = 5\%$ (soit $e_{oxyde} = 1 \mu m$) pour les conditions suivantes :

f_0	E_0	E_m	K	n	σ	σ_0
0,05	400000	100000	$1,0210^{-8}$	2	20,0	17,39

Sur la figure IV.13 on a représenté la déformation totale en fonction du temps pour trois valeurs de f_0 : 0,1, 5, 15% et $n=2$. Le comportement apparent est non-linéaire, puisque la contrainte dans le métal diminue, ainsi que la vitesse de déformation totale. Pour une très faible épaisseur d'oxyde, on obtient presque le comportement du métal seul.

Ce modèle à deux barres a un équivalent rhéologique simple : Il correspond à la mise en parallèle d'un ressort (l'oxyde) et d'un autre ressort en série avec un amortisseur visqueux.

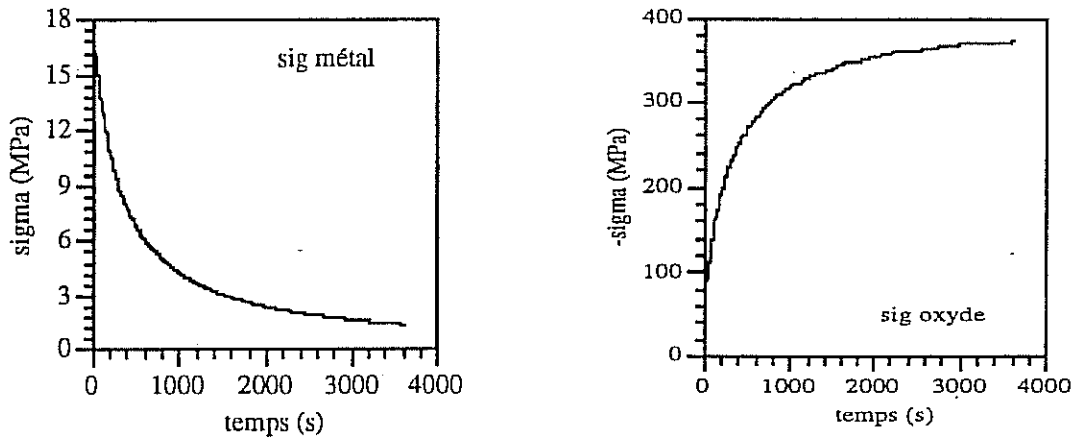


Fig. IV.12 : Evolution des contraintes dans le métal (à gauche) et dans l'oxyde (à droite) au cours d'un essai de fluage à 20 MPa, pour $f_o=5\%$ et $n=2$.

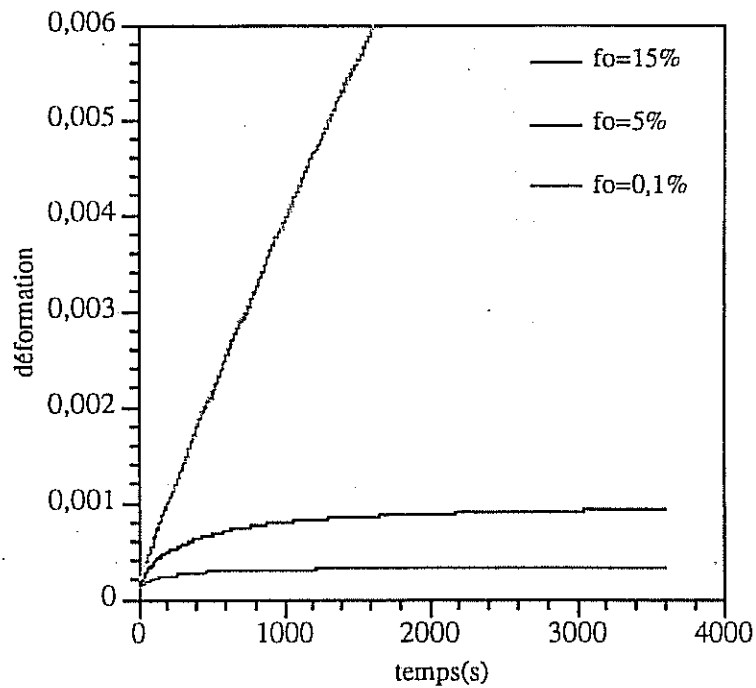


Fig. IV.13 Courbes de fluage pour trois valeurs de f_o : 0.1 , 5, et 15% et $n=2$.

Le domaine de validité de ce modèle est toutefois limité. Ce dernier prévoit en effet que pour n'importe quelle charge, la vitesse de déformation sera asymptotiquement nulle, puisque la barre élastique finit par supporter l'ensemble du chargement. En réalité, l'oxyde est fragile et va se fissurer (on néglige une éventuelle plasticité) pour une déformation ou une contrainte critiques ϵ_c ou σ_c . Le comportement du composite va donc être modifié dès que la déformation va dépasser ce niveau critique. On peut alors calculer le temps critique t_c à partir duquel la couche d'alumine va commencer à s'endommager :

$$t_c = \left[\left[\frac{\sigma - E_o f_o \epsilon_c}{f_m} \right]^{1-n} - (\sigma_m^0)^{1-n} \right] \frac{1}{(n-1)A} \quad (IV.14)$$

On a représenté sur la figure IV.14 l'évolution de t_c en fonction de f_o pour diverses valeurs de la vitesse de fluage K , pour $\sigma = 20$ MPa et $\sigma_c = 400$ MPa.

Une augmentation de la contrainte de fluage translate la courbe suivant l'axe f_o . Dans tous les cas il apparaît une valeur critique de f_o , f_o^c pour laquelle l'instant où débute l'endommagement devient infini :

$$f_o^c = \frac{\sigma}{E_o \epsilon_c} = \frac{\sigma}{\sigma_c} \quad (IV.15)$$

Ce résultat très simple peut s'avérer utile pour l'interprétation des résultats d'essais mécaniques sur feuillards vieillis dont l'épaisseur de couche d'oxyde est connue : On peut en effet espérer prévoir l'issue d'un essai de fluage pour une charge donnée : Rupture ou arrêt de la déformation.

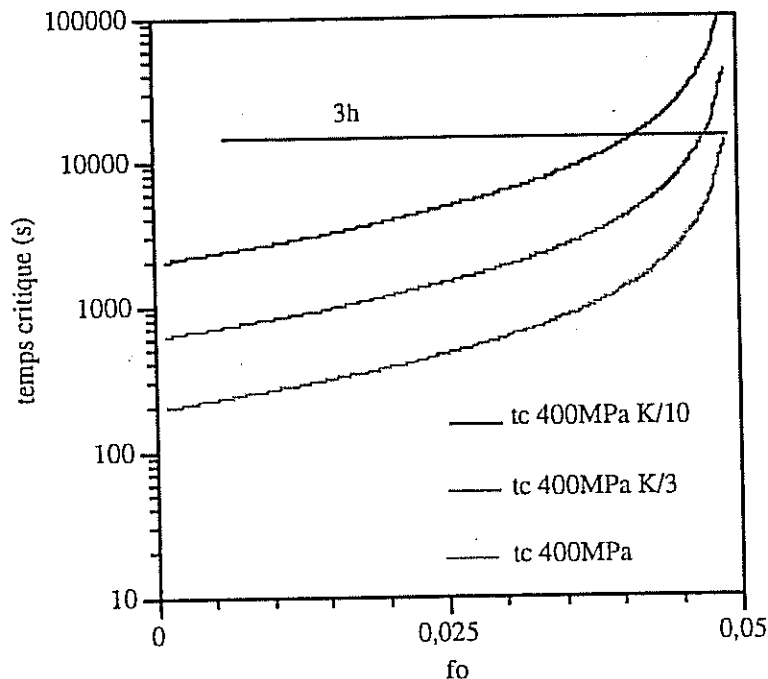


Fig. IV.14 : Evolution du temps critique pour une contrainte à la rupture de l'oxyde de 400 MPa et des vitesses de fluage décroissantes. On peut remarquer l'asymptote pour $f_c=0,05$.

Cette analyse, quoique simple, permet de prévoir qualitativement la forme de la courbe de fluage.

En règle générale, les évolutions obtenues sont non-linéaires en raison du transfert de charge progressif qui s'effectue du métal vers l'oxyde.

- Si la contrainte vue par l'oxyde peut dépasser sa contrainte à la rupture (relation IV.15), le composite s'endommage et l'on observe un point d'inflexion. Au delà, le comportement va dépendre de l'épaisseur relative métal-oxyde.

Pour une couche mince (typiquement moins de 0,5 μm), le comportement obtenu est presque celui du matériau sous-jacent et l'on peut avoir une évolution linéaire.

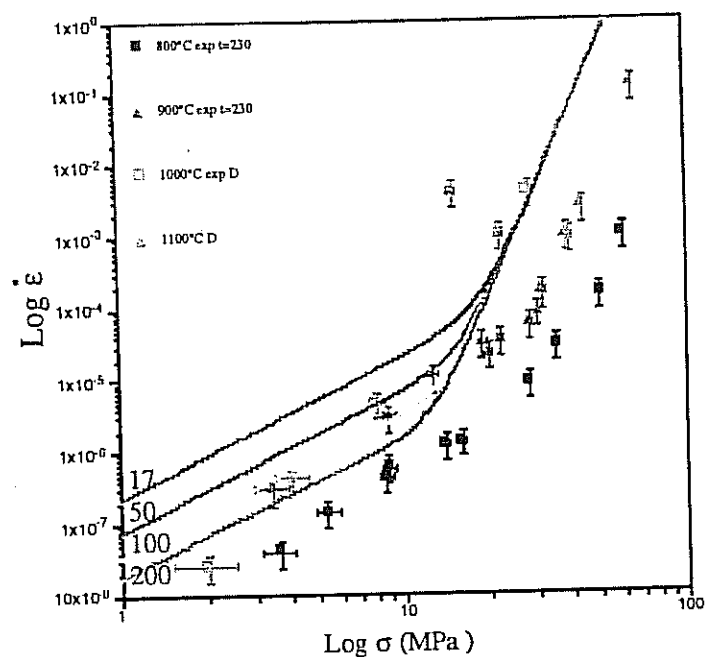
Pour une couche plus épaisse, la rupture de l'oxyde crée des contraintes de cisaillement au voisinage du bord de la fissure ce qui augmente la contrainte équivalente vue par le matériau métallique. L'évolution ultérieure dépend de la vitesse de déformation c'est à dire de la vitesse d'apparition des fissures. Pour des vitesses très faibles, ces dernières peuvent se "guérir" par réoxydation du fond de fissure. Ceci est surtout vrai pour les hautes températures (plus de 1000°C pour lesquelles les cinétiques sont rapides et l'alumine formée est la variété dense (alumine- α). Dans ce cas, on peut observer une "plasticité" apparente de la couche d'alumine qui va subir des déformations pouvant atteindre plusieurs pourcent, soit bien plus que sa déformation à la rupture. Ce phénomène a été bien étudié par Schütze (84, 85, 86) sur du matériau massif (superalliages, aciers inoxydables) pour lesquels il a pu mettre en évidence des vitesses de déformation critiques en-dessous desquelles les couches cicatrisaient leurs fissures ("healing"). Pour des contraintes (et donc des vitesses de déformation) plus fortes, le matériau s'endommage par striction et sa vitesse de déformation croît progressivement.

- Si la contrainte vue par l'oxyde ne peut dépasser sa contrainte à la rupture, alors la vitesse de déformation tend asymptotiquement vers 0 : L'oxyde encaisse alors la totalité de la charge.

En aucun cas l'oxyde ne peut introduire un seuil d'écoulement véritable car il ne peut empêcher totalement le fluage du composite. Simplement, s'il est suffisamment épais, il peut limiter la déformation totale à la déformation élastique de l'oxyde seul.

(b) Effets métallurgiques du vieillissement

L'étude expérimentale du chapitre III a permis de proposer des modèles physiques de comportement décrivant le comportement du matériau brut. Un intérêt de ces modèles où apparaissent de manière explicite des paramètres microstructuraux est de permettre de prévoir le comportement du matériau vieilli, oxydation mise à part. Les modèles d'Ashby-Arzt et de Gifkins sont certes ressemblants mais la dépendance en taille de grain n'est pas la même : Le premier prévoit une dépendance en $1/d$, le second en $1/d^2$. La figure IV.15 représente les prévisions théoriques pour les deux modèles à 1000°C, pour des tailles de grain croissantes. On peut noter que les observations microstructurales sur feuillard sollicité à 1000°C pendant 3h fournissaient une taille de grain de l'ordre de 100 μm . Les essais de Dionnet à 1000°C effectués sur matériau massif fournissent des valeurs bien plus faibles que ne le laissaient prévoir les modèles. Si l'on tient compte du grossissement de grain consécutif à la fois à la mise en chauffe et à la déformation et que l'on admet que la taille obtenue est d'environ 100 μm , le modèle de Gifkins semble peut-être plus pertinent mais le fait de ne pas connaître de manière précise la taille de grain des éprouvettes sollicitées par Dionnet peut nous induire en erreur.



-a-

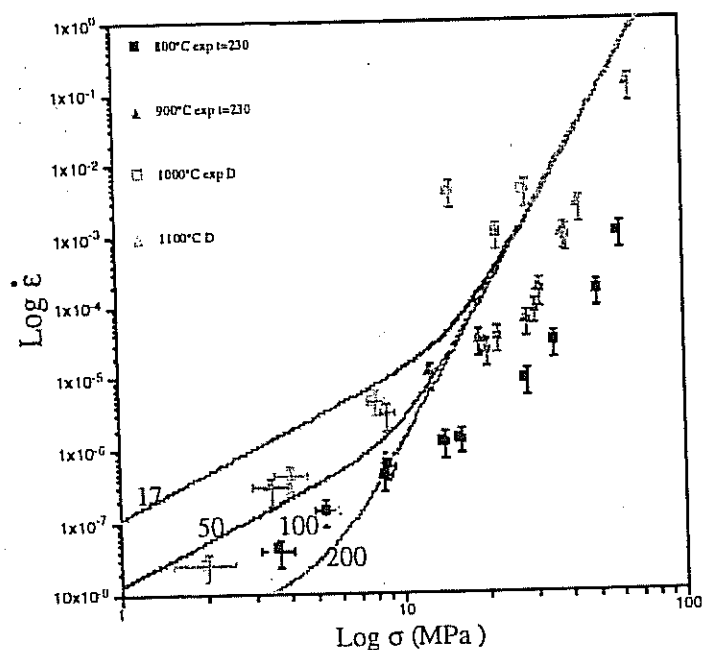


Fig. IV.15 Effet de la taille de grain sur le comportement à 1000°C d'un alliage FeCrAl. Comparaison entre les modèles d'Ashby-Arzt (jeu de coefficients IV) (-a-) et Gifkins (-b-). Les chiffres indiqués sur les courbes correspondent aux tailles de grain en microns. On peut noter qu'un grossissement de grain (probable à haute température), même faible, décale considérablement la courbe vers les basses vitesses de déformation, mélangeant les points expérimentaux des hautes et basses températures.

Devant la difficulté pratique d'effectuer des essais à 1000°C, nous avons examiné les effets du vieillissement à 800°C.

IV.2.2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons sollicité en fluage à 800°C des éprouvettes minces et "épaisses" vieilles à 1100°C, soumises respectivement à une contrainte de 45 MPa et 20 MPa. La durée totale des essais de fluage n'a jamais excédé trois heures. La figure IV.16 présente les prévisions des deux modèles pour 800°C.

A 45 MPa, pour une faible épaisseur d'oxyde, on n'a pas d'effet de taille de grain. Toute chute de la vitesse secondaire de fluage devrait donc être due à l'effet composite, amplifié quand la contrainte dans le métal diminue par le changement de régime donc d'exposant de Norton. A 20 MPa, pour un substrat "épais" pour lequel les épaisseurs relatives d'oxyde seront réduites, c'est l'effet de la croissance du grain qui devrait l'emporter.

Les figures IV.17 (a) et (b) présentent des vitesses de fluage en fonction de la teneur en aluminium résiduel dans le feuillard mesurée *post-mortem* dans la zone centrale des éprouvettes. Une interprétation simple et synthétique des essais est délicate car l'étude préliminaire ne prévoit pas a priori de relation linéaire entre contrainte et déformation. Nous avons donc représenté la vitesse de déformation soit au point d'inflexion, soit à la fin de l'essai pour les deux épaisseurs de feuillard.

(i) Feuillard mince

Les éprouvettes minces ont été refroidies très lentement (environ 5°C/mn), ce qui garantit de faibles contraintes résiduelles à 800°C.

L'effet du vieillissement est majeur. Quand plus de 20% de l'aluminium a été consommé, les éprouvettes ne cassent plus au cours de l'essai. Leur niveau de déformation augmente pour se stabiliser asymptotiquement. Les vitesses que nous avons fait figurer sont alors les vitesses en fin d'essai.

Toutefois, au delà d'un certain niveau de vieillissement, l'effet de renfort s'atténue et les éprouvettes cassent. On peut relier cette observation à l'évolution des propriétés élastiques décrite précédemment. Cette fois il faut plutôt invoquer les fluctuations d'épaisseur dues au vieillissement. L'existence de zones moins épaisses ou (et?) défavorablement orientées favorise l'apparition d'endommagement, striction et finalement la rupture. Une vue de dessus du feuillard (figure IV.18) montre la fissuration de l'oxyde. Le réseau de fissures, au lieu d'être perpendiculaire à la direction de sollicitation, est complexe et semble associé aux déformations des grains sous-jacents. Une vue en coupe (figure II.37) montre d'ailleurs les variations de densité de fissures d'un grain sur l'autre.

(ii) Feuillard épais

Certaines des éprouvettes épaisses ont été trempées à l'air après vieillissement. Elles présentent donc d'importantes contraintes résiduelles de compression dans la couche d'oxyde. D'autres ont été refroidies four coupé. Malgré le palier d'environ 10 mn que nous avons respecté avant chaque essai, il semble que nous ne soyons pas toujours parvenus à éliminer les contraintes résiduelles dans le composite.

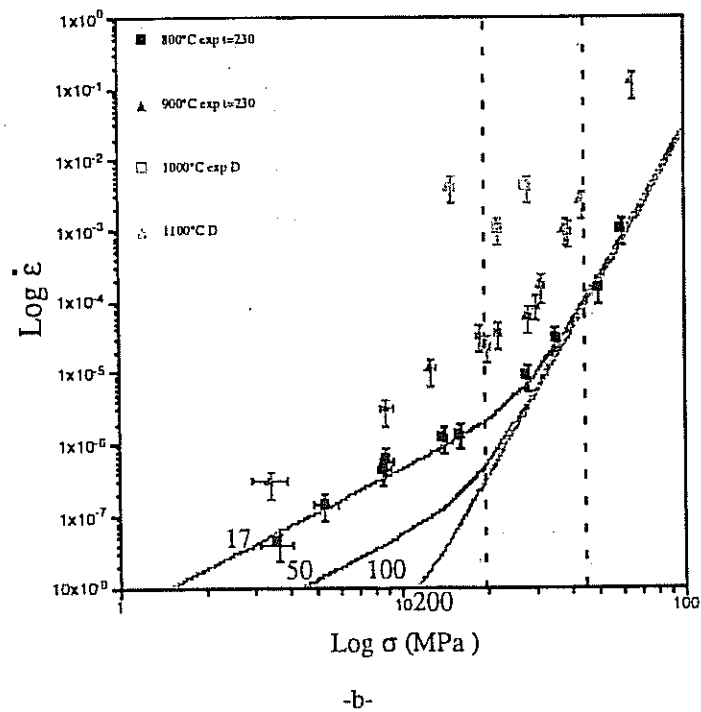
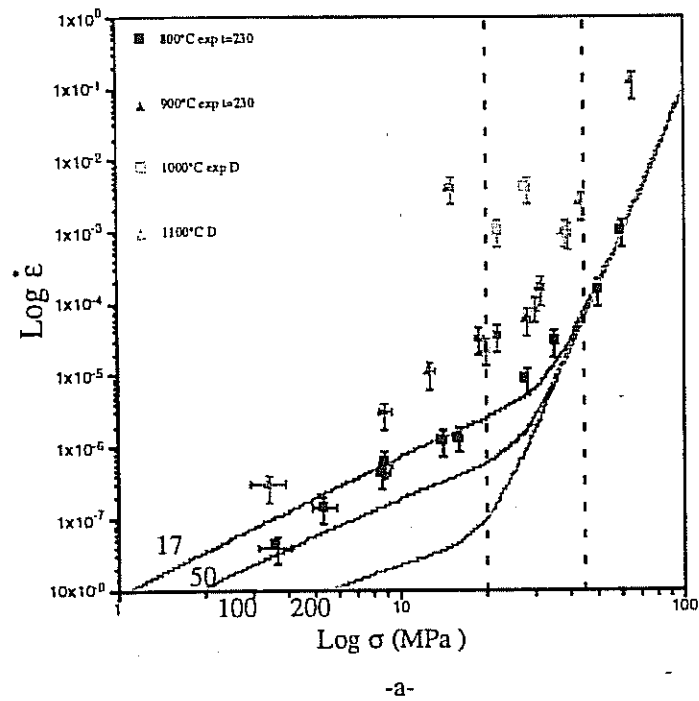
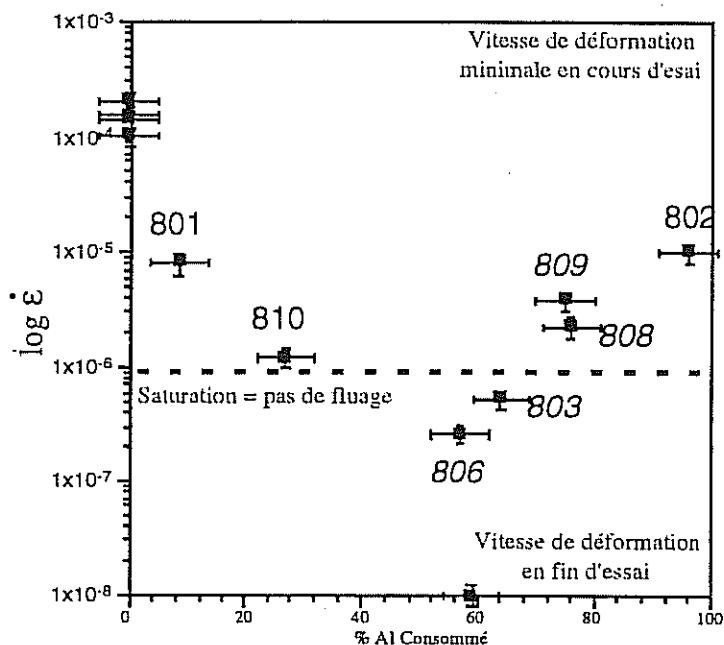
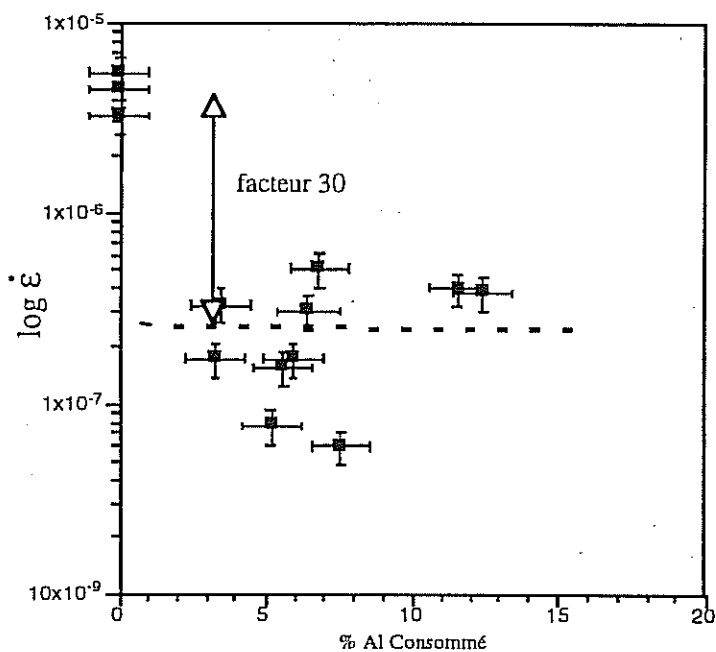


Fig. IV.16 Effet de la taille de grain sur le comportement à 800°C d'un alliage FeCrAl. Comparaison entre les modèles d'Ashby-Arzt (a) et Gifkins (b). Les chiffres indiqués sur les courbes correspondent aux tailles de grain en microns. Les traits pointillés correspondent aux deux contraintes appliquées, 20 et 45 MPa.



-a-



-b-

Fig. IV.17 Evolution du comportement en fluage à 800°C du feuillard mince sous 48±3 MPa (-a-) et du feuillard épais sous 22±2 MPa en fonction du vieillissement. Les vitesses de déformation choisies dans ces représentations sont les vitesses minimales pendant l'essai, c'est à dire soit la pente au point d'inflexion, soit la vitesse en fin d'essai (Cf Fig. IV.19).

Surface d'une éprouvette de traction
 $\epsilon_{\text{macro}} = 4,6 \%$

Vieillissement 1100°C / $e_{\text{oxyde}} = 2 \mu\text{m}$

Microscopie optique

Axe de traction

1 mm

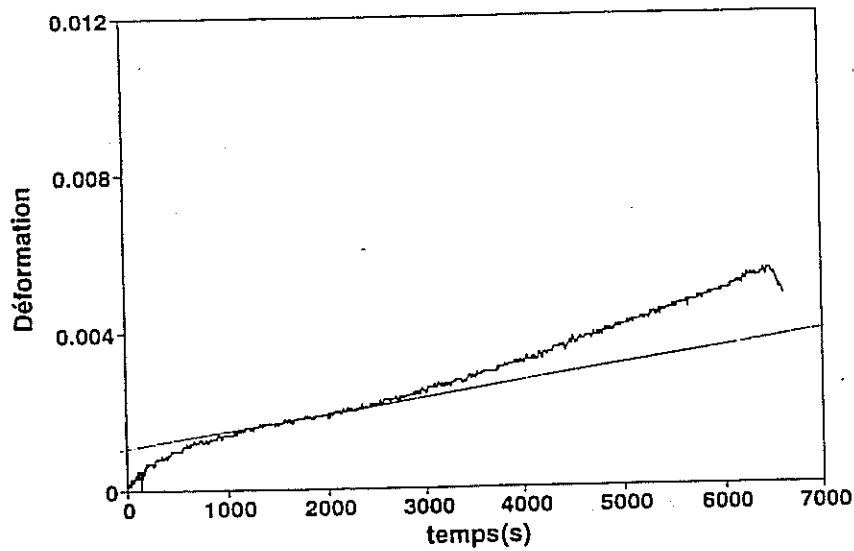
Fig. IV.18 Corrélation entre endommagement surfacique et déformation sous-jacente des grains sur du feuillard préoxydé déformé à froid.

La figure IV.19 représente ainsi deux courbes de fluage d'allure différente. La première correspond à une forte épaisseur d'oxyde et un refroidissement lent : Il y a donc peu de contraintes résiduelles et la courbe expérimentale est semblable à celle prévue par le modèle à deux barres. Le point d'inflexion observé alors correspond à un début d'endommagement. Ce n'est pas le cas du deuxième essai. En pratique, dès que la déformation dépasse environ 0,3-0,35% (ce qui correspond au $\Delta\alpha\Delta T$ entre 800 et 1100°C), on observe un ralentissement brutal de la vitesse de fluage, car l'oxyde ne "pousse" plus sur le métal. Les prévisions du modèle à deux barres deviennent donc inexactes, car il faut prendre en compte une étape de fluage "primaire" correspondant à l'annulation des contraintes résiduelles dans l'oxyde, différentes d'une épaisseur d'oxyde à une autre et dépendantes de l'histoire thermique des éprouvettes. Ceci peut sans doute expliquer l'importante dispersion entre les courbes de fluage et la difficulté de représenter de manière synthétique l'ensemble des résultats.

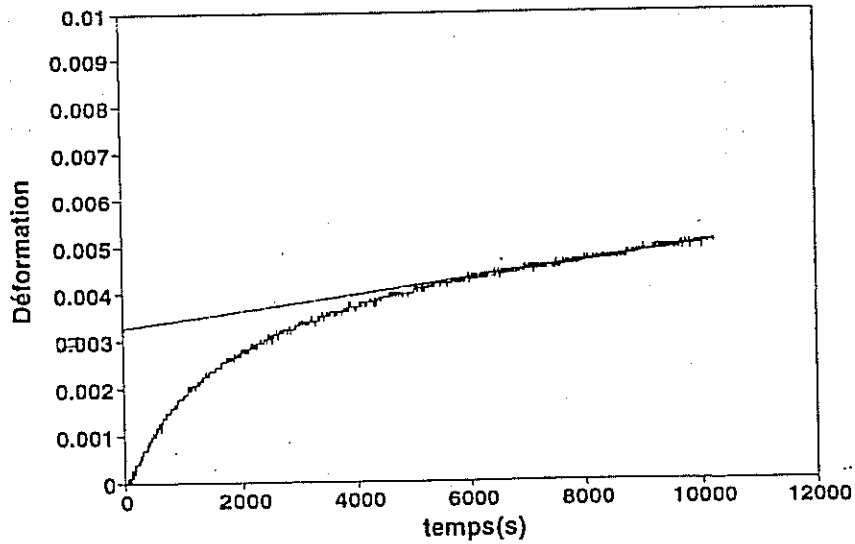
Chaque essai devrait alors être traité comme un problème inverse, à condition de bien connaître l'épaisseur d'oxyde (cela est relativement facile), s'assurer que cette dernière est uniforme (la difficulté réside dans la procédure expérimentale), et connaître parfaitement l'histoire thermique de l'éprouvette depuis sa sortie du four jusqu'à la mise en charge, ce que nous n'avions malheureusement pas prévu initialement.

Toutefois, en raison de la faible épaisseur relative d'oxyde sur feuillard épais, on peut espérer obtenir des vitesses pas trop éloignées de celle du matériau sans oxyde. On constate alors que cet écart est compris entre 10 et 100, en moyenne 30. Cet écart relativement élevé validerait plutôt le modèle d'Ashby (facteur 30) avec le jeu de coefficients IV (figure IV.17) que le modèle de Gifkins (facteur 6), la taille de grain à 1100°C saturant entre 100 μm et 200 μm .

Les essais sur matériau vieilli ont révélé à la fois un effet de renfort par la couche d'oxyde, surtout sur feuillard mince, et un effet du vieillissement métallurgique (essentiellement la croissance du grain ferritique) discernable sur éprouvette épaisse. Malheureusement ces essais sont d'interprétation complexe et nécessitent une prise en compte précise de l'histoire thermique de l'éprouvette. En pratique, l'aspect composite mis en évidence est intéressant dans le sens où il confère au matériau vieilli les propriétés de rigidité et de résistance au fluage de l'oxyde, mais aussi l'absence de fragilité du métal qui, même si l'oxyde s'endommage sous l'effet d'une déformation trop importante, est susceptible de cicatrifier la fissure par oxydation.



-a-



-b-

Fig. IV.19 Essais de fluage sur matériau épais. En -a- nous avons la courbe de fluage correspondant à un échantillon vieilli 160 heures à 1100°C et refroidi lentement : La courbe expérimentale est analogue aux prévisions du modèle à deux barres. En -b- nous avons la courbe de fluage correspondant à un échantillon vieilli 30' à 1100°C et trempé à l'air : La première partie de la courbe correspond au relachement des contraintes résiduelles.

IV.3 INSTABILITÉS DIMENSIONNELLES

Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre I des clichés représentant des zones de monolithes particulièrement déformées. Par ailleurs, on a pu observer sur des monolithes cyclés à haute température sur banc moteur des déformations permanentes dans les zones les plus chaudes (figure IV.20). Enfin, en soumettant un petit monolithe à un traitement thermique isotherme, nous avons aussi pu observer un allongement considérable, de près de 2,5%.

Du point de vue de l'application industrielle, ces phénomènes d'*instabilité dimensionnelle* du support métallique sont importants car ils peuvent engendrer des déformations des cellules pouvant mener à la ruine de la structure et s'il est vrai qu'aujourd'hui de tels phénomènes n'ont pu être mis en évidence que dans des conditions d'essai sévères, en laboratoire ou sur banc moteur, il n'en sera pas de même pour les nouvelles applications hautes températures décrites dans le chapitre I.

Deux aspects sont toutefois à considérer :

- L'*instabilité cyclique* associée au cyclage d'un composite oxyde métal susceptible d'engendrer du rochet thermique par divers mécanismes que nous allons tenter d'expliquer par la suite.

- L'*instabilité isotherme* associée aux déformations de croissance dans l'oxyde.

Enfin, on peut noter que les supports métalliques de catalyseur ne sont pas les seuls matériaux concernés : Les éléments chauffants de four en FeCrAl présentent aussi des instabilités dimensionnelles significatives mal expliquées à ce jour et atténuées par des traitements de préoxydation (Metals Handbook, 3, Electrical resistance alloys pp 640-661), ce qui ne peut qu'accentuer l'intérêt de ce chapitre.



Fig. IV.20 Allongement d'un monolithe 400 cpsi cyclé aux alentours de 1000°C sur banc moteur (Face amont).

IV.3.1 Instabilités cycliques (Rochet thermique)

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus dans le cadre du projet de fin d'étude d'Anne-Barbara Theobald avec la collaboration d'Ugine Savoie (J.M. Herbelin).

IV.3.1.1 Rochet asymptotique

Ce phénomène peut être mis en évidence très simplement en portant en température un échantillon en FeCrAl mince (par exemple un petit monolithe) sous air ou sous oxygène et en mesurant sa longueur avant et après refroidissement. Il est qualifié d'asymptotique car borné par l'incompatibilité thermique entre l'oxyde et le métal.

(a) Approche par le calcul

(i) Hypothèses de calcul

Nous avons utilisé le modèle numérique présenté en début de chapitre. Le composite a été cyclé thermiquement suivant le cycle de la figure IV, simulant des conditions de fonctionnement proches de celles d'un catalyseur c'est à dire une chauffe rapide, un palier de quelques heures suivi d'un refroidissement assez lent (figure IV.21).

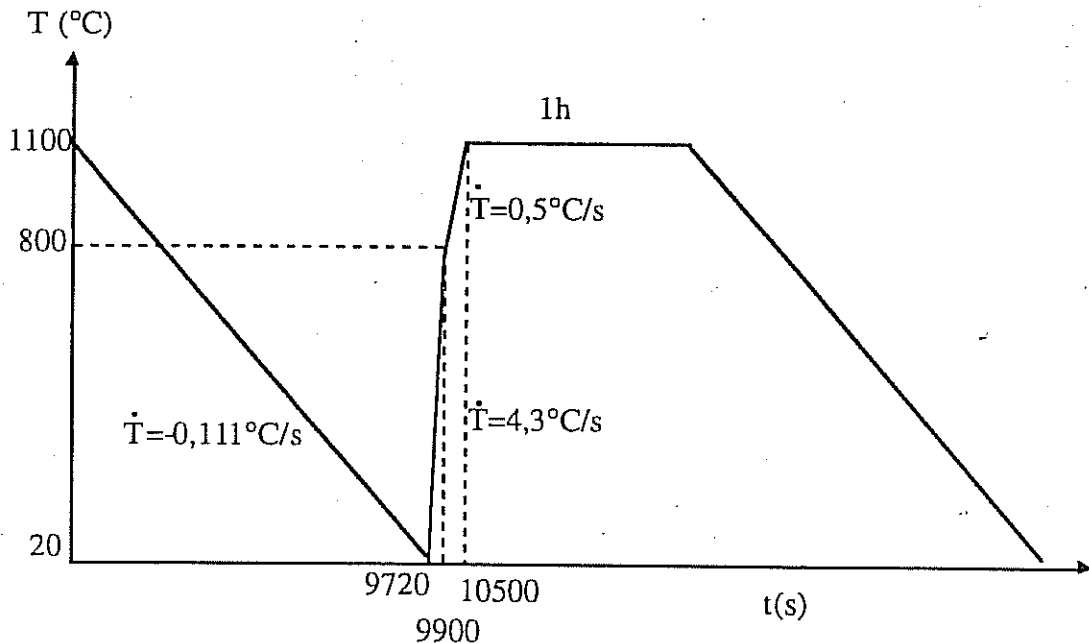


Fig. IV.21 Evolution de température utilisée pour les simulations.

Les paramètres matériau sont fixés. Par contre, nous avons fait varier l'épaisseur de la couche d'oxyde d'une valeur minimale de $0,315\ \mu\text{m}$ à une valeur maximale de $3,6\ \mu\text{m}$ pour chaque côté du feuillard.

Le choix de la **valeur minimale** est lié aux aspects cinétiques : Cette valeur est atteinte en quelques dizaines de minutes, au plus quelques heures dans les domaines de température où se forme l'alumine- α (Cf Ch.II).

Le choix de la **valeur maximale** est lié à la réserve d'aluminium présente dans le substrat. L'épaisseur maximale d'alumine susceptible de se former est d'environ $4\mu\text{m}$.

Les conditions initiales sont une température de 1100°C correspondant à la température de formation de l'oxyde. Un calcul sans couche d'oxyde a permis de déterminer la déformation thermique ϵ_0 correspondant à la dilatation du feuillard entre l'ambiante et 1100°C . On a alors :

$$\epsilon_0 (1100-20^\circ\text{C}) = 1,747\%$$

Pour déterminer l'allongement $\Delta\epsilon$ après refroidissement de la structure il a fallu additionner (figure IV.22) cette valeur à la déformation calculée ϵ_{calc} :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_0 + \epsilon_{\text{calc}} \quad (\text{IV.16})$$

(ii) Résultats

Le calcul permet de constater une déformation permanente significative après refroidissement, croissant avec l'épaisseur de l'oxyde. Cette déformation étant causée par la différence de coefficient de dilatation entre le métal et l'oxyde, elle est forcément majorée par la déformation d'incompatibilité thermique :

$$\epsilon_{\text{ITh}} = \left| \int \Delta\alpha(T) dT \right| \quad (\text{IV.17})$$

On a $\epsilon_{\text{ITh}} = 0,864\%$, valeur loin d'être négligeable.

$e_{\text{ox}} (\mu\text{m})$	0,315	0,549	0,747	0,9	1,8	3,6	∞
$e_{\text{relative}} (\%)$	1,4	2,24	3,32	4	8	16	∞
$\Delta\epsilon (.10^{-3})$	2,37	2,82	3,24	3,43	4,27	5,06	8,64

Tableau IV. Allongement résiduel après refroidissement du composite métal-oxyde.

La figure IV.23 représente l'effet de l'épaisseur sur la déformation. On peut constater que pour une couche d'oxyde de moins de 1 micron d'épaisseur $\Delta\epsilon$ vaut 35% de la déformation d'incompatibilité thermique, alors que pour 2 microns on est à 50%. Le rapport d'épaisseur oxyde/métal est pourtant assez faible (9% pour une couche de 2 microns).

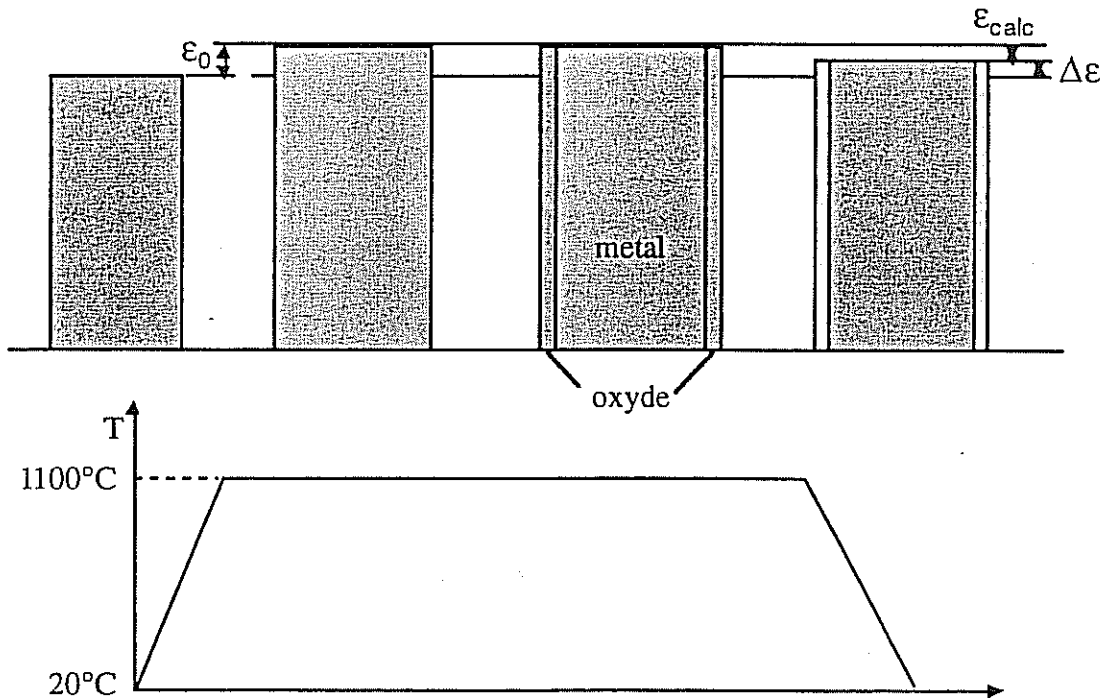


Fig. IV.22 Principe d'apparition du Rochet thermique après un palier d'oxydation à haute température.

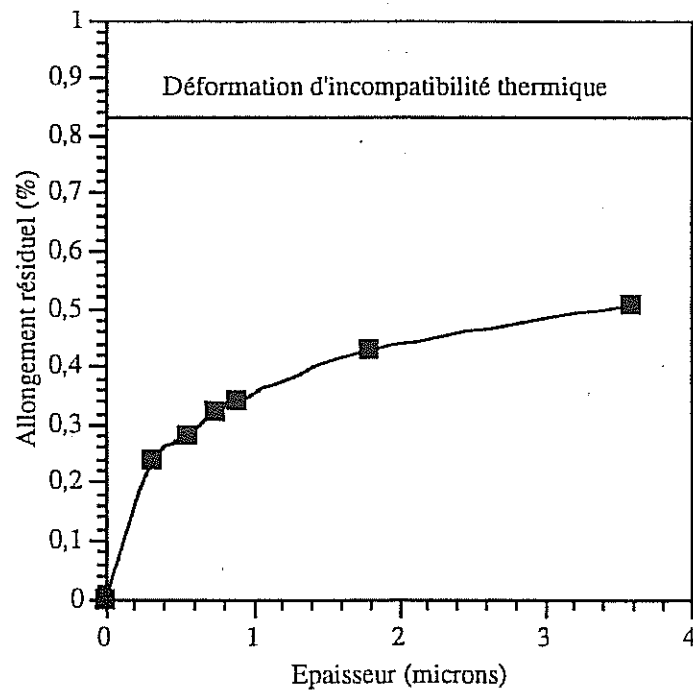


Fig. IV.23 Evolution de l'allongement résiduel $\Delta\epsilon$ avec l'épaisseur d'oxyde.

A géométrie constante, il n'y a pas d'effet du cyclage et la seule déformation permanente est celle due au premier refroidissement. On peut néanmoins parler de Rochet dans le sens où à chaque palier en température l'épaisseur d'oxyde va croître ce qui va entraîner une progression du Rochet, limité asymptotiquement par la déformation d'incompatibilité thermique : Il y a adaptation.

On peut enfin noter que pour de fortes épaisseurs d'oxyde le métal subit un cyclage mécanique intense (environ 0,6% de déformation plastique cumulée à chaque cycle) ce qui risque fort de favoriser un endommagement définitif du matériau.

(iii) Effet des lois de comportement

Si l'incompatibilité thermique est le moteur de la déformation observée, celle-ci n'est possible que grâce au fluage du métal, et se produit donc dans la partie haute température du cycle. Ainsi un examen de l'évolution des déformations viscoplastiques montre que cette dernière a lieu au-dessus de 700°C. Cela indique l'importance d'une connaissance précise des lois de comportement à haute température ainsi que des seuils d'écoulement pour arriver à prévoir ces phénomènes. On peut noter que dans le cas d'un métal élastique, on aurait un $\Delta\epsilon$ très faible et linéairement croissant avec l'épaisseur d'oxyde.

Puisque la loi de comportement est si importante, on peut se demander dans quelle mesure l'approximation du fluage secondaire peut modifier les résultats. Nous avons testé l'influence de la variation des lois de comportement en fluage du métal en multipliant les vitesses d'un ordre de grandeur (un facteur 9) pour toutes les températures. Cela nous paraît être un majorant raisonnable de l'effet des primaires et revient à translater d'une décade vers le haut les isothermes dans le diagramme $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$. Cette transformation n'affecte toutefois que le domaine du fluage irc (basses contraintes), la partie "dislocations" n'étant pas significativement affectée par les évolutions microstructurales intervenant lors des primaires.

Le tableau IV.4 résume les résultats pour une épaisseur de couche donnée de 0,747 μm . On peut constater qu'un accroissement d'un facteur 9 des vitesses de fluage secondaire augmente la déformation permanente $\Delta\epsilon$ de 20% en diminuant les contraintes résiduelles dans le métal.

	K	K/3
σ_{22} (métal) MPa	82,71	72,44
σ_{22} (oxyde) MPa	-2491	-2182
$\epsilon_{22}^{\text{tot}} (*10^{-3})$	3,24	3,96
$\epsilon_{22}^{\text{VP}} (*10^{-3})$	3,18	3,87

Tab. IV.4 Effet des lois de comportement sur les propriétés du composite en cyclage thermique.

Ce résultat est néanmoins important dans la mesure où le comportement du matériau évolue avec le vieillissement (Cf IV.II). En effet, à chaud, l'histoire de contraintes du composite est effacée et la couche d'oxyde impose sa géométrie. La longueur totale du composite après refroidissement ne dépend alors que de l'épaisseur de l'oxyde, de la vitesse de refroidissement et des propriétés du métal.

Si ce dernier, toutes choses égales par ailleurs, augmente sa résistance au fluage (par vieillissement métallurgique par exemple), $\Delta\epsilon$ aura diminué. Il y a donc compétition entre l'augmentation de $\Delta\epsilon$ par accroissement d'épaisseur de la couche d'oxyde et sa diminution par "durcissement" du métal.

(b) Vérification expérimentale

On a pu effectuer des expériences d'allongement de monolithes oxydés à haute température (1100°C). La figure IV.24 montre la comparaison pour 2 nuances de FeCrAl soumises à des mesures fractionnées de l'allongement entre expérience et calcul. On peut constater que si pour le premier feuillard la différence est réduite (20%), elle l'est par contre beaucoup moins pour la deuxième nuance : La composante cyclique de l'instabilité dimensionnelle évaluée par le calcul rend compte de près de la moitié de la déformation totale.

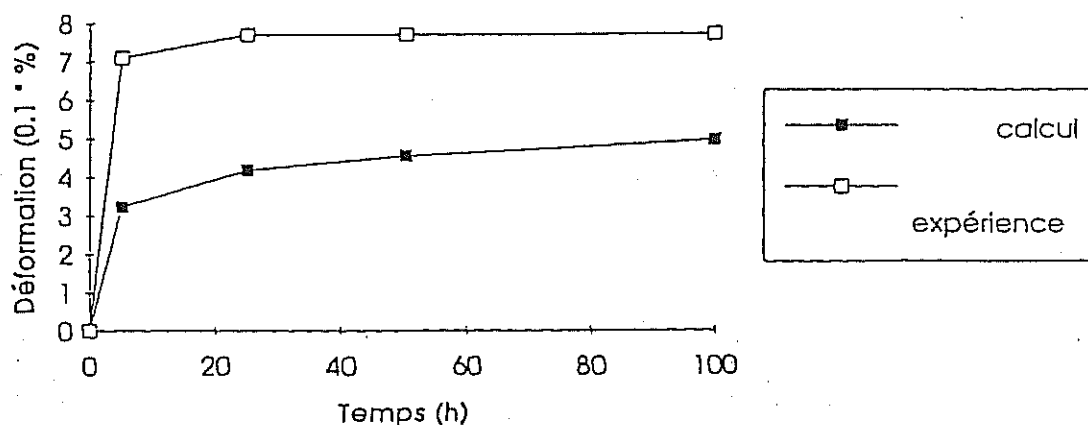


Fig. IV.24 Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux d'allongement isotherme réalisés par Uguine Savoie.

IV.3.1.2 Rochet illimité

(a) Mise en évidence par le calcul

Dans tous les calculs présentés, nous n'avons pas constaté de rupture de la couche d'oxyde, bien que les contraintes de traction qui s'y développent au réchauffage puissent atteindre plusieurs centaines de MPa. Ces contraintes maximales augmentant quand l'épaisseur de la couche diminue, il doit sans doute exister une épaisseur critique en-dessous de laquelle l'oxyde s'endommage en traction (figure IV.25 -a-). En contrepartie, si l'oxyde est trop fin, il ne peut plastifier le métal. Il existe donc un intervalle d'épaisseurs d'oxyde dans lequel on peut prédire du rochet.

Nous avons effectué le calcul pour une couche de 0,18 μm et constaté de fait une rupture de la couche. Ce résultat est fondamental dans la mesure où l'effet de Rochet associé est potentiellement bien plus dangereux que celui exposé au chapitre précédent. En effet, tant que le rapport d'épaisseur oxyde/métal est sous le seuil critique, la déformation se cumule à chaque cycle (figure IV.25). Pour la couche de 0,18 μm , la déformation de Rochet vaut $3,65 \cdot 10^{-4}$, c'est à dire qu'au bout de 100 cycles on a une déformation de 3,65%!

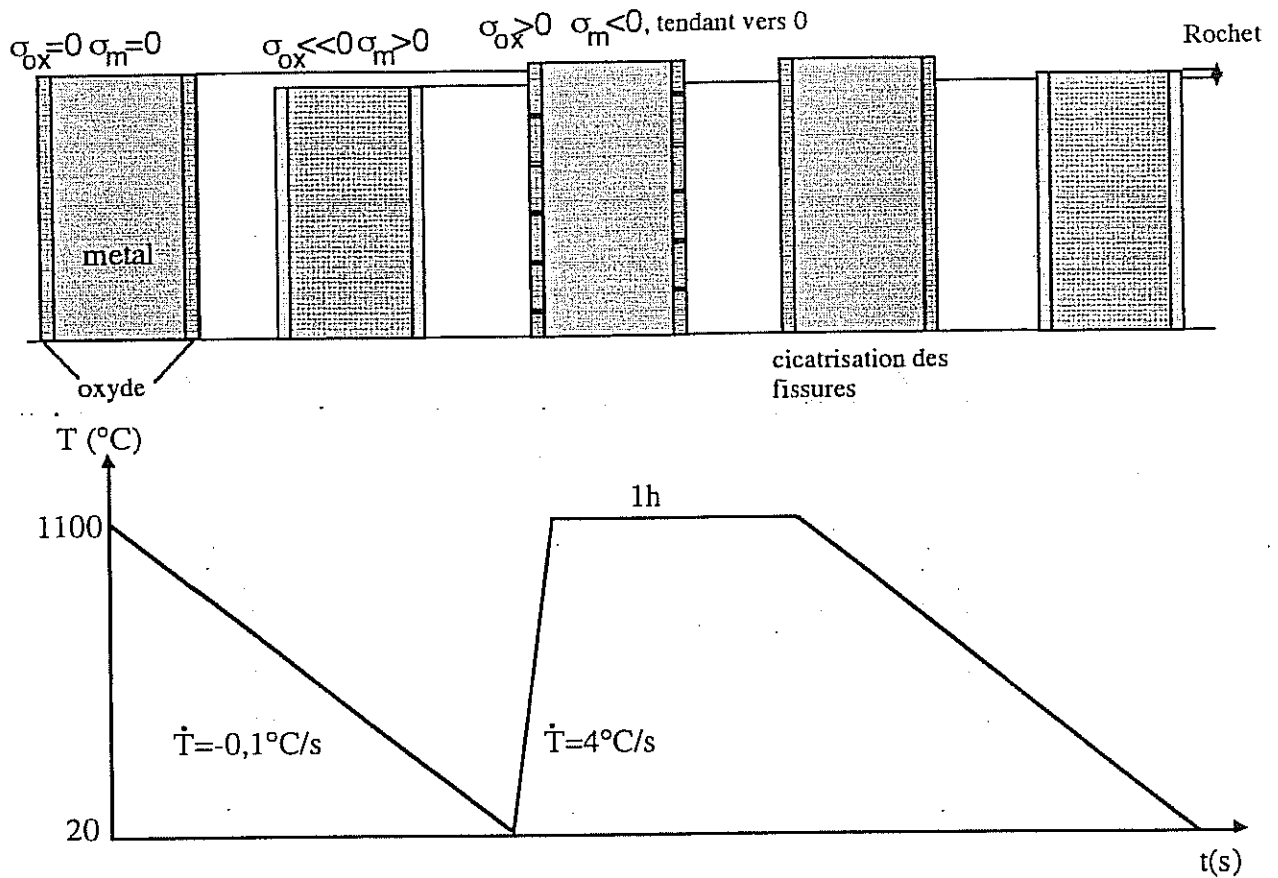


Fig. IV.25 -a-, mécanisme du rochet illimité pour un cycle thermique dissymétrique : Refroidissement lent, chauffage rapide. Pendant le refroidissement, l'oxyde provoque le fluage du métal. Pendant la remise en température rapide, le métal n'a plus le temps de fluer et entraîne en se dilatant l'oxyde dans lequel se développent des contraintes de traction susceptibles d'excéder sa contrainte à la rupture: L'oxyde se fissure. Pendant le palier, la couche cicatrise ("healing") ce qui conduit à une plastification apparente de l'oxyde. Après refroidissement, le feuillard s'est allongé.

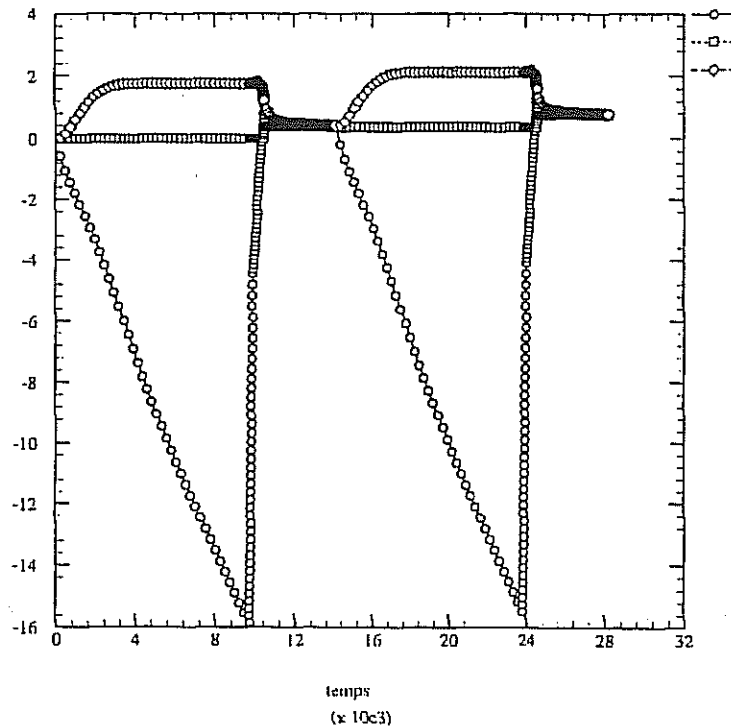


Fig. IV.25 -b- Evolution des contraintes et déformations pour une épaisseur d'oxyde réduite ($0,18 \mu\text{m}$ sur un feuillard de $45 \mu\text{m}$, soit $0,8\%$ d'épaisseur relative). Le symbole rond désigne la déformation totale du composite, le symbole en losange la déformation viscoplastique du métal, le symbole carré la déformation "plastique" de l'oxyde. Celle-ci s'incrémente de $0,0365\%$ à chaque cycle : Il y a Rochet.

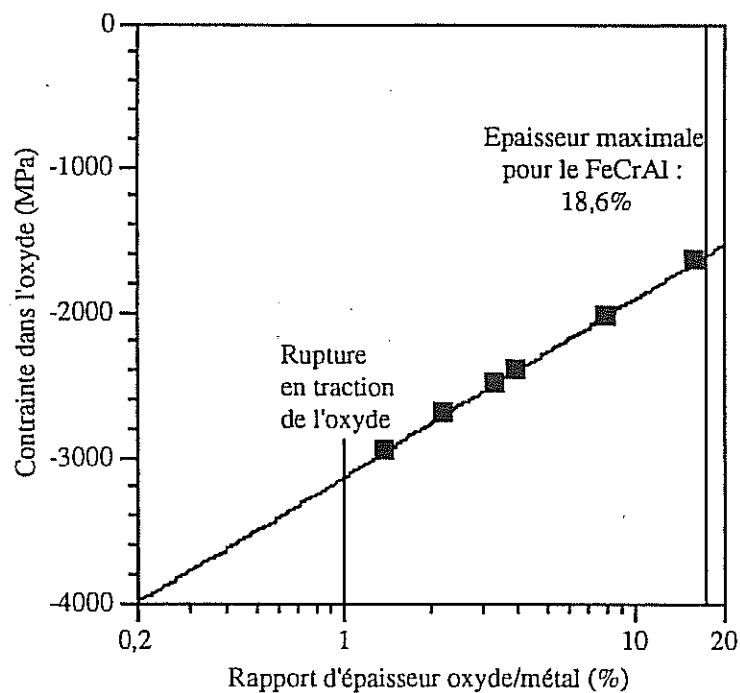


Fig. IV.26 Contraintes dans l'oxyde après refroidissement en fonction de l'épaisseur d'oxyde.

Cependant, pour une épaisseur d'oxyde trop fine, il y a risque d'endommagement en compression, donc d'écaillage. La figure IV.26 donne une estimation de l'épaisseur critique par extrapolation de 0,2% de l'épaisseur totale du métal (soit environ $0,045 \mu\text{m}$), toutes conditions égales par ailleurs. Un bref maintien en température suffit à dépasser cette valeur et ainsi éliminer les risques d'écaillage.

(b) Influence des lois de comportement

On a évalué la modification engendrée par de plus fortes vitesses de fluage (Cf Chapitre précédent) : Si les vitesses sont multipliées par 9, il n'y a plus "plasticité" de l'oxyde. L'épaisseur critique est donc repoussée vers des valeurs plus faibles.

Si par contre on conserve les vitesses initiales mais diminue la contrainte à la rupture de l'oxyde (peut-être surévaluée), la déformation de Rochet augmente d'autant. Ainsi, pour $\sigma_R=200 \text{ MPa}$ au lieu de 400 MPa , $\Delta\epsilon=7,210^{-4}$.

IV.3.1.3 Synthèse

Evans (93) a dressé des cartes (figure IV.27 -a-) définissant la résistance à l'écaillage de divers couples métal-oxyde. Plus précisément elles représentent les domaines d'endommagement dans le plan ΔT -épaisseur d'oxyde.

Ces cartes sont initialement basées sur une approche liée à la mécanique de la rupture puisque la probabilité qu'une couche cède au refroidissement est liée à la taille des défauts interfaciaux. Ces derniers étant pratiquement inexistantes pour les FeCrAl (mises à part les cavités parfois observées), et le métal présentant un comportement viscoplastique, ces cartes prédisent une bonne tenue des couches.

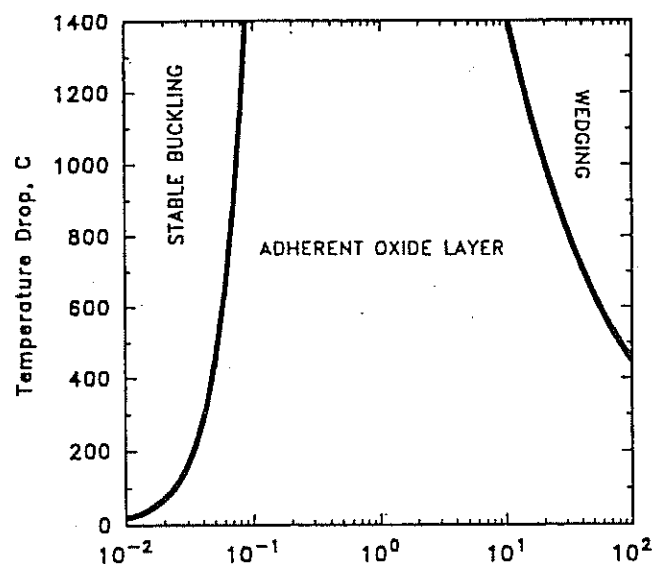


Fig. IV.27 Carte indicative de tenue à l'écaillage d'un alliage FeCrAl. ΔT entre la température de formation de l'oxyde (ici 1100°C) en fonction de l'épaisseur relative oxyde-métal (d'après H.E.Evans 95).

Néanmoins, il apparaît à la lumière de l'étude présentée que le principe de ces cartes est erroné dans la mesure où elles ne prennent pas en compte les vitesses de refroidissement, paramètre crucial comme on a pu le voir.

Le problème serait le même si l'on voulait définir des **domaines de stabilité dimensionnelle**. En effet, tous les résultats présentés précédemment sont tributaires des cycles thermiques imposés.

Par ailleurs nous avons admis que l'on pouvait découpler le problème mécanique de l'oxydation, dans la mesure où les contraintes se relaxaient complètement pendant les paliers. Ce n'est pas le cas pour des cycles beaucoup plus rapprochés, sans palier pour lesquels l'état de contraintes dans le composite n'est plus nul à haute température.

Enfin, nous n'avons pas tenu compte de l'évolution des propriétés du métal avec le temps en température (vieillissement), alors que l'on sait que cet effet peut être significatif.

Afin de synthétiser et visualiser l'ensemble de ces paramètres, nous proposons la construction de **cartes de stabilité dimensionnelle** dont le principe serait le suivant :

Il s'agit de représenter la déformation de Rochet pour un cycle thermique donné en fonction de l'épaisseur relative oxyde-métal.

Le cycle influe sur l'état de contraintes par 3 paramètres qui sont la vitesse de montée en température, \dot{T}_c , la température du palier T_p , et la vitesse de refroidissement \dot{T}_r .

On pourra alors tracer des isothermes ou des iso-lois de comportement et définir ainsi les domaines où le risque d'instabilité dimensionnelle est le plus élevé. On distinguera alors le rochet asymptotique du Rochet illimité. Dans notre cas les points sont calculés à l'aide du modèle numérique décrit en début de chapitre pour une géométrie plane mais une géométrie cylindrique peut parfaitement être traitée. La figure IV.27 b- représente de manière qualitative une telle carte en s'inspirant de résultats que nous publierons ultérieurement.

L'intérêt de ces cartes est important. En effet, pour un type de sollicitation thermique donné et caractérisé, on peut mettre en évidence les domaines d'épaisseur d'oxyde "sensibles" en termes de stabilité dimensionnelle. Cela peut être important pour définir un traitement de préoxydation dont l'objectif serait non plus de former des whiskers destinés à améliorer l'accrochage du wash-coat, mais de former une couche d'oxyde suffisamment épaisse pour prévenir des risques en cyclage.

La modélisation mécanique du composite oxyde-métal a permis de mettre en évidence les rôles respectifs du cyclage thermique, du comportement en fluage et du ratio épaisseur d'oxyde/épaisseur de métal sur la stabilité dimensionnelle de l'ensemble. Il est alors possible de calculer des cartes de stabilité dimensionnelle illustrant l'effet de l'ensemble de ces paramètres. La mise en évidence expérimentale de certains de ces effets a été déjà effectuée grâce à des collaborations extérieures (UGINE S.A) ou rapportée dans la bibliographie (Metals Handbook, 3, Electrical resistance alloys pp 640-661). D'autres essais sont néanmoins souhaitables si l'on veut dresser des cartes quantitativement utilisables.

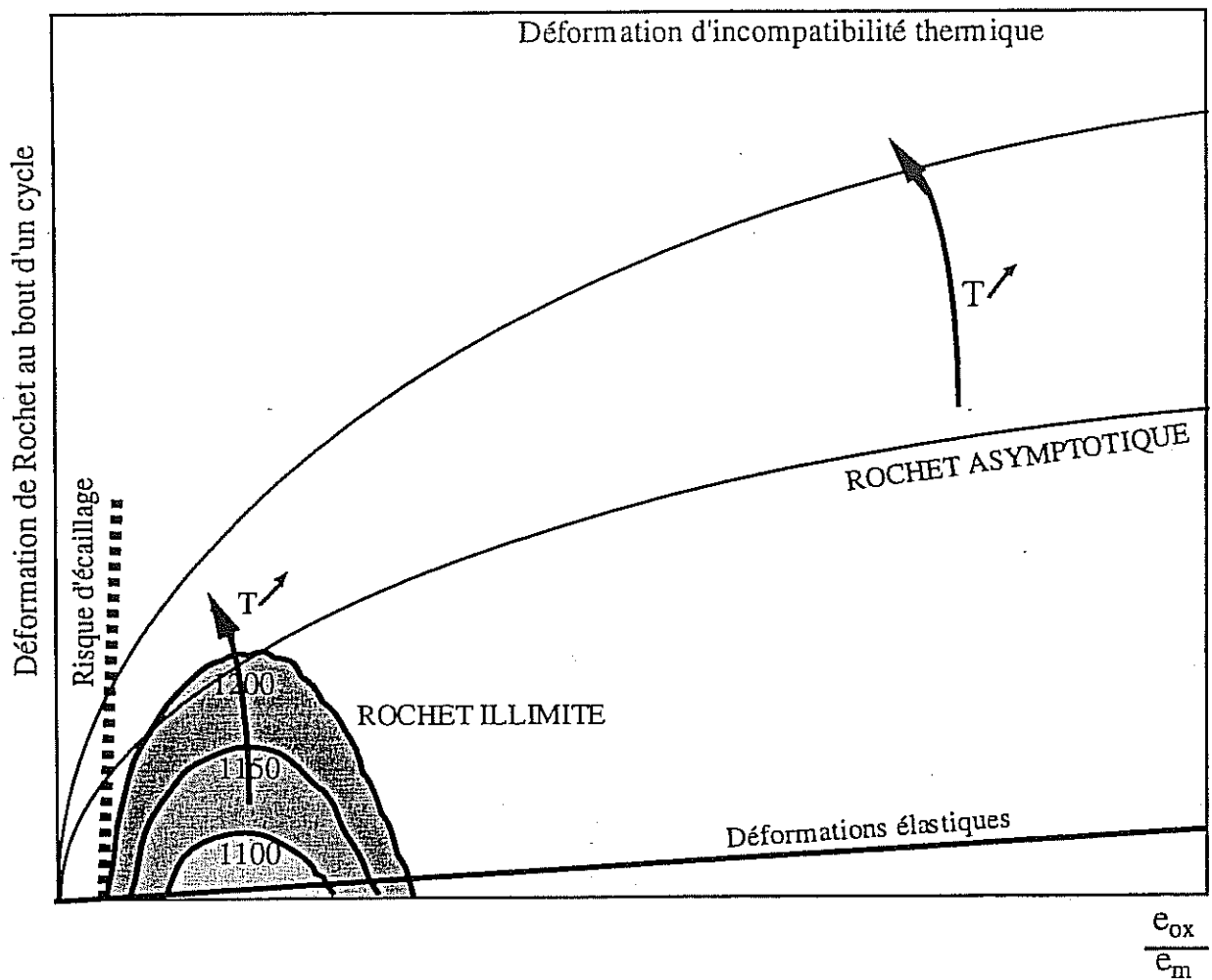


Fig. IV.27 -b-. Carte de stabilité dimensionnelle pour un composite oxyde-métal, le métal fluant à haute température et l'oxyde présentant un comportement dissymétrique, élastique en compression, élastique parfaitement plastique en traction.

V.3.2 Instabilités isothermes

D'un point de vue plus fondamental, la connaissance des contraintes qui se développent dans la couche d'oxyde en formation est importante pour la compréhension des mécanismes de croissance des couches mais comme ces contraintes sont difficiles à mesurer, la plupart des résultats publiés à ce sujet sont très spéculatifs.

Nous allons d'abord essayer d'explicitier cette notion sur le plan physique. Ensuite, afin de quantifier l'effet mécanique de la croissance de l'oxyde, nous allons présenter une approche s'appuyant sur le calcul numérique que nous appliquerons à un essai spécifique, l'essai de "déflexion".

IV.3.2.1 Origine des contraintes de croissance

L'existence de contraintes résiduelles dans les couches d'oxyde (NiO , Al_2O_3 , Cr_2O_3) formées sur des métaux à haute température est connue depuis longtemps. Ces dernières sont principalement dues à la différence de coefficient de dilatation entre oxyde et métal (généralement plus faible pour l'oxyde) et sont par conséquent de compression (voir partie précédente). Diverses techniques telles que les mesures de contraintes par rayons X permettent de mesurer ces contraintes et la corrélation est généralement bonne avec les contraintes d'incompatibilité thermique.

Par contre, les contraintes qui se développent à chaud sont de nature différente et nettement moins bien connues. Pour les évaluer, on peut faire appel à des méthodes directes —mesures par rayons X *in situ* à chaud— ou indirectes : Ce sont les mesures de déflexion et les essais d'allongement décrits précédemment.

Le principe des mesures de déflexion est simple : Il s'agit de provoquer l'oxydation dissymétrique d'une tôle métallique mince (200-500 μm) et de mesurer, par une méthode d'amplification appropriée, la déflexion de l'extrémité de la tôle.

Les phénomènes physiques à l'origine du fléchissement de la tôle ont été en fait pour la plupart présentés dans le chapitre II. Nous allons toutefois les rappeler brièvement.

(i) **Expansion volumique** associée à la formation de l'oxyde (basée sur la théorie de Pilling et Bedworth).

(ii) **Croissance dite latérale** dans l'oxyde, c'est à dire formation d'oxyde au sein même de la couche, aux joints de grain par exemple.

(iii) **Condensation de lacunes** à l'interface (dans le métal) avec un changement de volume associé

(iv) **Transformations allotropiques** ou chimiques dans l'oxyde (exemple de ZrO_2 qui présente un changement monoclinique/tetragonal)).

Il est expérimentalement prouvé que dans la plupart des cas le Pilling-Bedworth Ratio (PBR) rend qualitativement compte du signe de la contrainte axiale dans l'oxyde.

Ainsi un couple métal-oxyde dont le PBR est supérieur à 1 présente une expansion : C'est le cas des couples Ni/NiO , $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ et bien d'autres (Cf tableau II.4); les contraintes de croissance déduites des observations sont alors de compression. Les cas où PBR est inférieur à 1 sont

rares. Il en est ainsi pour le couple Mg/MgO pour lequel des contraintes de traction ont bien été observées.

Dans le cas d'un alliage, on peut calculer un PBR généralisé en considérant que le volume de l'alliage varie linéairement avec la teneur en élément d'addition, ce qui peut être réaliste pour un alliage en substitution. Dans le cas du couple Fe₂₀Cr₅Al/Al₂O₃, on peut écrire :

$$PBR_g = \frac{V_{ox}}{V_{met}} = \frac{1}{2} \frac{M_{ox}}{M_{Al}} \cdot \frac{\rho_{FeCrAl}}{\rho_{ox}}$$

D'où un PBR de 3,48.

Il serait donc tentant d'établir un modèle où l'on décrirait la variation volumique que caractérise le PBR par une déformation isotrope ϵ analogue à une déformation de changement de phase.

On aurait alors:

$$PBR = (1+\epsilon)^3$$

Ce modèle est pourtant critiquable à plusieurs égards: Nous avons vu dans le chapitre II.2 que les mesures dimensionnelles sur feuillard ont révélé que la croissance de l'oxyde était presque totalement anisotrope, c'est à dire qu'elle vérifiait la relation II.7 et non II.6. Par ailleurs, du point de vue mécanique, elle prévoit des résultats irréalistes (contraintes dans l'oxyde ou déformations du métal beaucoup trop élevées).

Bernstein, qui a employé un modèle analogue pour le Nickel, propose de pondérer le PBR par un coefficient w qui empêche que la contrainte dans l'oxyde dépasse la contrainte d'écoulement. Cette condition est certes nécessaire mais réduire ϵ de manière isotrope, donc le PBR, enfreint l'équation de conservation de la matière.

En revanche, comme l'a bien décrit Stringer, la croissance de l'oxyde peut être hautement anisotrope, ce qui permet de conserver le PBR tout en diminuant déformations et contraintes de croissance. On doit alors écrire :

$$PBR = (1+\epsilon_x)(1+\epsilon_y)(1+\epsilon_z).$$

Comme il y a peu de raisons que ϵ_x soit très différent de ϵ_y , on a alors :

$$PBR = (1+\epsilon_x)^2(1+\epsilon_z),$$

avec ϵ_x bien plus faible que ϵ_z comme le suggèrent d'ailleurs les observations.

Ainsi, dans le cas du couple Ni/NiO, la condition émise par Bernstein donne $\epsilon_x = \epsilon_y = 2,2 \%$. Comme le PBR vaut 1.65, on a alors $\epsilon_z = 58 \%$ et la croissance de l'oxyde est apparemment orientée par la contrainte.

Le problème principal lié à cette approche est qu'elle fournit *a priori* les valeurs de ϵ_x , ϵ_y , et ϵ_z or les modèles basés sur le PBR ne s'appliquent que pour un processus purement anionique (une croissance cationique n'engendre normalement pas de contraintes, même si le PBR est supérieur à 1). Comme la croissance de NiO sur Ni à 800°C obéit à un processus cationique, il y a là une contradiction qui ne peut être levée que si l'on examine de manière beaucoup plus détaillée les mécanismes de génération de contraintes. Evans (95) a détaillé l'ensemble de ces mécanismes et

prouve, que le mécanisme d'oxydation soit cationique ou anionique, qu'on peut avoir génération de contraintes en relation avec la structure des défauts interfaciaux (dislocations, marches) nécessaires pour faire cohabiter le réseau du métal avec celui de l'alumine. Toutefois, les déformations latérales associées à ces défauts ne peuvent aujourd'hui être prédites, d'autant plus qu'elles dépendent de l'orientation du grain métallique.

Par ailleurs, on ne tient pas compte d'éventuelles transformations allotropiques dans l'oxyde. Or à 900°C on a à la fois une croissance mixte et des transformations $\gamma - \theta - \alpha$ plus ou moins simultanées. Comme l'on sait que ces transformations s'accompagnent de variations de volume importantes (14% pour $\gamma\alpha$) il apparaît de plus en plus hasardeux de faire des prédictions sur les déformations de croissance.

Devant l'impossibilité pratique de prédire les valeurs de ϵ_x et ϵ_y ($= \epsilon_l$), nous tenterons d'identifier cette valeur sur les essais de déflexion sans a priori (signe et intensité). La seule chose que l'on puisse affirmer est que cette valeur sera probablement très faible.

IV.2.2 Analyse classique des essais de déflexion

L'interprétation des essais de déflexion repose sur l'évaluation de la contrainte axiale moyenne dans l'oxyde exprimée en fonction du temps ou de l'épaisseur d'oxyde formé. Les valeurs obtenues sont corrélées aux observations microstructurales pour comprendre mécanismes de croissance et morphologies d'oxyde. L'évaluation de la contrainte dans l'oxyde repose le plus souvent sur une analyse élastique : Elle relie contrainte axiale σ_{ox} et déflexion D via la courbure de la tôle $1/R$ supposée uniforme .

L'épaisseur e_{ox} de la couche d'oxyde est considérée comme très faible devant celle de la tôle e_m et l'on néglige tout gradient de contraintes dans l'oxyde. Métal et oxyde ont par ailleurs un comportement élastique. La relation obtenue est due à Stoney :

$$\sigma_{ox} = \frac{E e_m^2}{6 e_{ox} R}$$

En reliant courbure et déflexion on a :

$$\sigma_{ox} = \frac{E e_m^2 D}{3 e_{ox} L^2},$$

L étant la longueur de la tôle. La validité de cette formule a été amplement discutée par Morton (69) et Timoshenko et des facteurs correctifs ont été introduits pour rendre compte des diverses hypothèses cinématiques sur la flexion de la tôle mais c'est toujours la formule de Stoney qui est la plus utilisée.

Néanmoins, cette approche nous semble inappropriée au cas des alliages Fe20Cr5Al à 900°C et 1000°C. En effet, les essais mécaniques à haute température que nous avons réalisés sur des éprouvettes minces en Fe20Cr5Al (Ch. III) ont mis en évidence un **comportement viscoplastique** même pour de très faibles contraintes. Or qui dit viscoplasticité dit prise en compte du temps, c'est à dire de la cinétique de croissance de l'oxyde;

Pour tenir à la fois compte de la viscoplasticité du substrat métallique et du caractère progressif de la croissance de l'oxyde, nous avons établi un modèle utilisant la méthode de calcul par éléments finis, que nous avons adapté au problème de la déflexion isotherme.

IV.3.2.3 Modèle numérique

(a) Discrétisation

(i) Discrétisation spatiale

Le modèle utilise ZEBULON version 6, un code aux éléments finis développé à l'Ecole des Mines. Nous avons opté pour un calcul bidimensionnel en déformations planes généralisées (on autorise une déformation uniforme normale au plan du maillage). En raison de l'absence de symétrie du problème de déflexion dans le plan, tout le profil de la tôle doit être maillé.

Les dimensions de la tôle sont de 45 mm de long pour 150 μm d'épaisseur. Sur la face exposée à l'oxydation, nous avons maillé 10 couches de 0.1 μm d'épaisseur chacune totalisant donc 1 μm , épaisseur d'oxyde typique des essais réalisés.

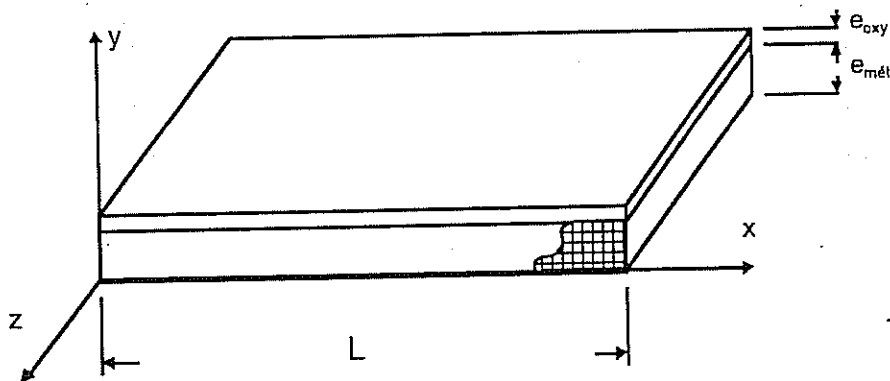


Fig IV.28 Géométrie étudiée.

(ii) Discrétisation temporelle

Le calcul se déroulant par transformation discrète des couches externes de métal en oxyde, il faut définir l'instant auquel aura lieu chaque transformation. Il faut donc connaître la cinétique de croissance en épaisseur de la couche d'oxyde. Cette dernière est obtenue à partir des courbes thermogravimétriques $\Delta m(t)$ de l'alliage. En supposant une croissance de l'oxyde parfaitement anisotrope, on obtient :

$$e(t) = \frac{\Delta m(t)}{S} \frac{1}{\rho_{ox}} \frac{2M_{Al_2O_3}}{3M_{O_2}}$$

A partir de cette relation on détermine la suite t_n des temps pour lesquels l'épaisseur s'accroît de 0.2 μm . Ainsi, pour une cinétique de croissance parabolique, t_n suit une loi quadratique.

(b) Démarche du calcul

On suppose dans un premier temps que l'oxyde se forme à l'interface oxyde-métal.

(i) Première étape

Pour le premier calcul, les couches 1 à 9 sont constituées de métal, seule la dernière est en oxyde.

Pour simuler le changement de phase nous avons recours aux déformations thermiques, c'est à dire aux dilatations. Ainsi, le chargement appliqué est un chargement thermique : $T=1$ dans la couche d'oxyde, $T=0$ ailleurs. La déformation thermique qui en résulte (équivalente à la déformation de changement de phase) vaut $\epsilon^{\text{th}} = \alpha \Delta T = \alpha(1-0) = \alpha$.

Bien qu' ϵ^{th} et donc α soient des tenseurs anisotropes, comme expliqué précédemment, le calcul mécanique est très peu sensible à l'anisotropie suivant z car elle correspond à une dilatation verticale non génératrice de contraintes. L'isotropie du tenseur α choisi ne traduit donc que l'isotropie de la croissance de l'oxyde dans le plan.

Le chargement est appliqué de manière très rapide ($t_1/10$) et maintenu jusqu'à t_1 .

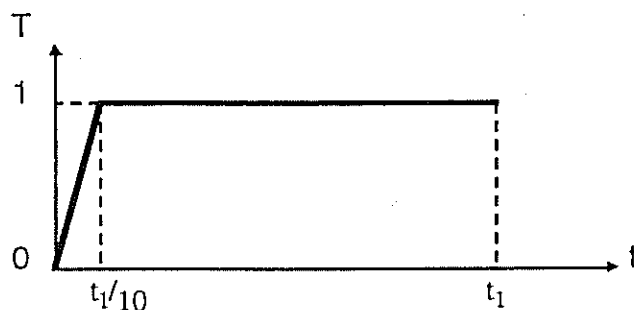


Fig IV.29 Evolution dans le temps au cours d'une même étape du chargement thermique.

(ii) Etapes suivantes

Dans le calcul suivant, on transforme la couche 9 sous-jacente à la couche 10 en oxyde en lui affectant non plus les lois de comportement du métal mais celles de l'alumine. Ce chargement est appliqué de manière très rapide ($t_1+(t_2-t_1)/10$) et maintenu jusqu'à t_2 .

On continue ainsi jusqu'à transformer toutes les couches. A chaque étape, l'on étudie la déflexion de la poutre et les contraintes axiales dans l'oxyde. La démarche est résumée dans la figure IV.29. De manière plus imagée, on transforme le métal en oxyde (en négligeant la variation d'épaisseur qui en résulte) de manière discontinue. A chaque nouvelle couche formée, on laisse évoluer le système pendant le temps nécessaire à l'édification de cette couche d'oxyde.

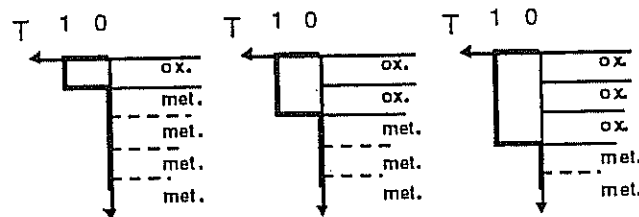


Fig IV.30 Transformation progressive du métal en oxyde et évolution du chargement thermique.

On peut enfin noter que pour un comportement élastique du métal, le temps n'intervient pas et le système n'évolue pas entre deux mises en charge successives. Dans le cas viscoplastique par contre, le substrat flue et relaxe ses contraintes : La déflexion de la poutre augmente alors que les contraintes diminuent.

(c) Lois de comportement

Les lois utilisées étaient basées sur des essais incomplets : Elles sont par conséquent peu exactes. On pourra comparer la valeur des coefficients utilisés aux dernières valeurs obtenues (tab. IV.13).

Le métal est considéré comme élastoviscoplastique sans seuil et suit une loi de Norton. Nous avons surtout surestimé les vitesses de déformation à 1000°C, l'erreur étant bien moindre à 900°C. C'est pourquoi nous accorderons un intérêt principalement qualitatif aux résultats. L'oxyde est considéré comme parfaitement élastique.

Propriétés	E(GPa)	ν	K	n
900°C	60	0,3	347	2
1000°C	30	0,3	2988	2

Tab. IV. Propriétés à chaud de Fe22Cr5Al .

Propriétés	E(GPa)	ν
900°C	340	0,22
1000°C	310	0,22

Tab. IV.13 Propriétés de l'oxyde

IV.3.2.4 Comparaison avec l'expérience

Des essais de déflexion à 900°C et 1000°C ont été réalisés au Laboratoire de Métallurgie Structurale d'Orsay sur un alliage Fe22Cr5Al (nuance Ugine dopée au zirconium) sous la direction de G. Moulin. Le détail des procédures expérimentales est fourni dans une publication spécifique et nous ne présenterons ici que les résultats principaux.

Le résultat le plus surprenant est que le feuillard se courbe dans le sens de l'oxyde à 900°C et dans le sens opposé à 1000°C. Nous avons essayé dans chacun des cas d'identifier le coefficient α qui rend le mieux compte de l'expérience.

(a) Essais à 1000°C

Expérimentalement, on observe une déflexion isotherme vers les y négatifs : α est donc positif (expansion volumique) et l'oxyde fraîchement formé est en compression. Les figures IV.31-a et -b montrent les évolutions de la déflexion et des contraintes σ_{xx} dans l'oxyde pour les valeurs suivantes de α : $5 \cdot 10^{-5}$ et $10 \cdot 10^{-5}$.

(i) Faibles niveaux de contraintes

Les valeurs de α qui donnent des déflexions comparables aux valeurs expérimentales engendrent des contraintes très faibles dans l'oxyde, beaucoup plus faibles en tous cas que celles liées à un modèle élastique. On trouve ainsi $\sigma_{xx} = 20$ MPa pour $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$.

Dans le métal les contraintes sont très basses pendant tout l'essai (quelques fractions de MPa) à cause de la viscoplasticité. Les déformations viscoplastiques associées sont également très faibles, correspondant à des vitesses de déformation moyennes de l'ordre de 10^{-8} s^{-1} .

(ii) Fort gradient de contraintes

On observe au cours du temps des gradients de contraintes de plus en plus intenses dans l'oxyde en formation. Cette évolution est due à la redistribution des contraintes liée au fluage du substrat. Ce résultat tranche avec l'analyse élastique classique des essais de déflexion : Le profil de contraintes dans l'oxyde s'apparente désormais plus à une flexion. Ainsi les couches fraîchement formées à l'interface oxyde-métal sont en compression, alors qu'en peau externe les contraintes diminuent en valeur absolue pour finalement passer en traction.

(b) Essais à 900°C

Expérimentalement, on observe une déflexion isotherme vers les y positifs : α est donc négatif (contraction volumique) et l'oxyde fraîchement formé est en traction. Les figures IV.32-a et -b montrent les évolutions de la déflexion et des contraintes σ_{xx} dans l'oxyde pour 2 valeurs de α : $5 \cdot 10^{-5}$ et $10 \cdot 10^{-5}$.

(i) Niveaux de contraintes

La simulation pour $\alpha = -10^{-4}$ (figure IV.32-b) donne des contraintes dans l'oxyde plus élevées qu'à 1000°C ce qui est logique puisque le substrat flue moins (70 fois moins vite à contrainte égale).

(ii) Faible gradient de contraintes

Les contraintes dans l'oxyde sont initialement de traction : Chaque couche qui se forme est soumise à l'effort de traction maximal (dépendant de α). Au fur et à mesure que de nouvelles couches se forment, les contraintes diminuent pour éventuellement passer en compression. Par contre, le gradient de contraintes est moins intense qu'à 1000°C.

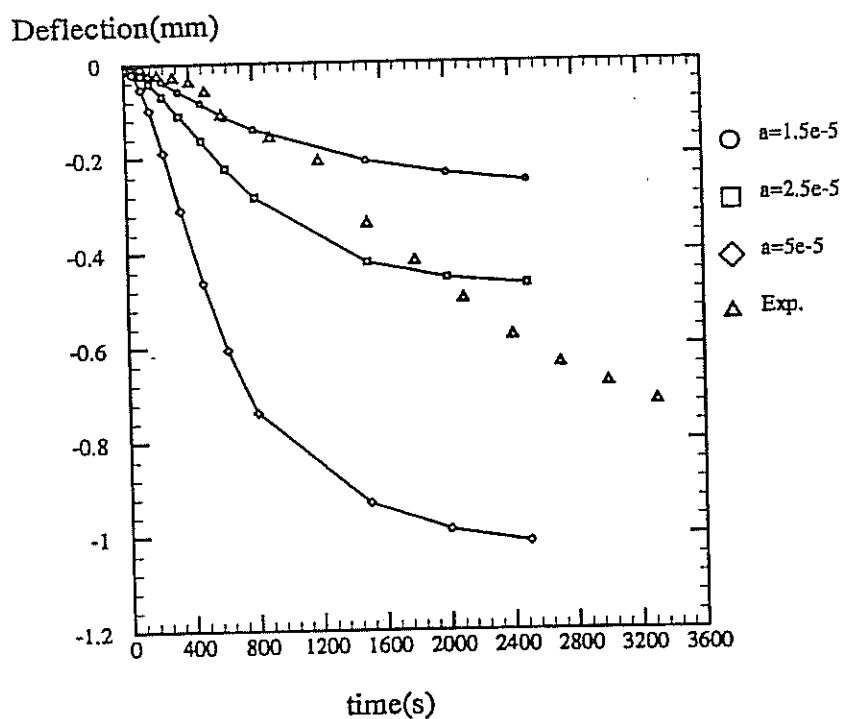


Fig. IV.31 -a- Déflexion expérimentale et simulations pour différentes valeurs de α ($T=1000^\circ\text{C}$).

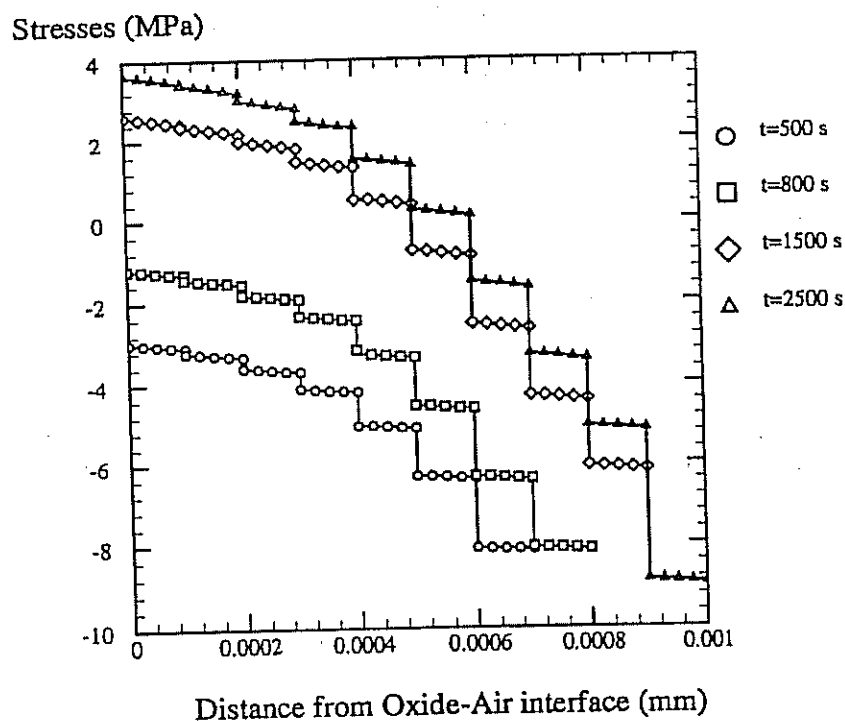


Fig. IV.31 -b- Profils de contrainte dans l'oxyde à différents instants ($T=1000^\circ\text{C}$). Pour les temps les plus élevés, la peau de l'oxyde passe en traction.

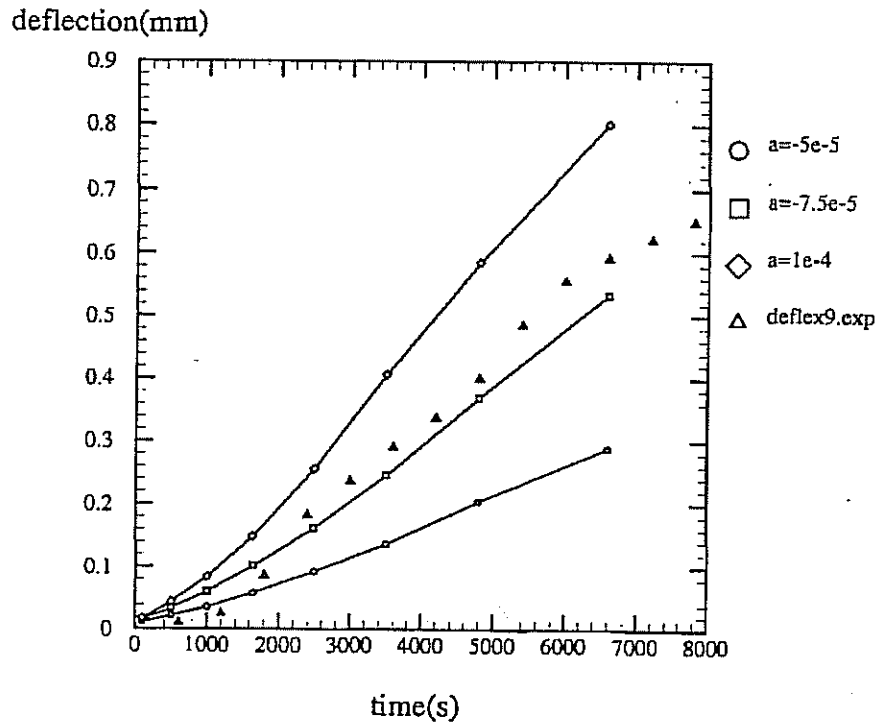


Fig. IV.32 -a- Déflexion expérimentale et simulations pour différentes valeurs de α ($T=900^{\circ}\text{C}$).

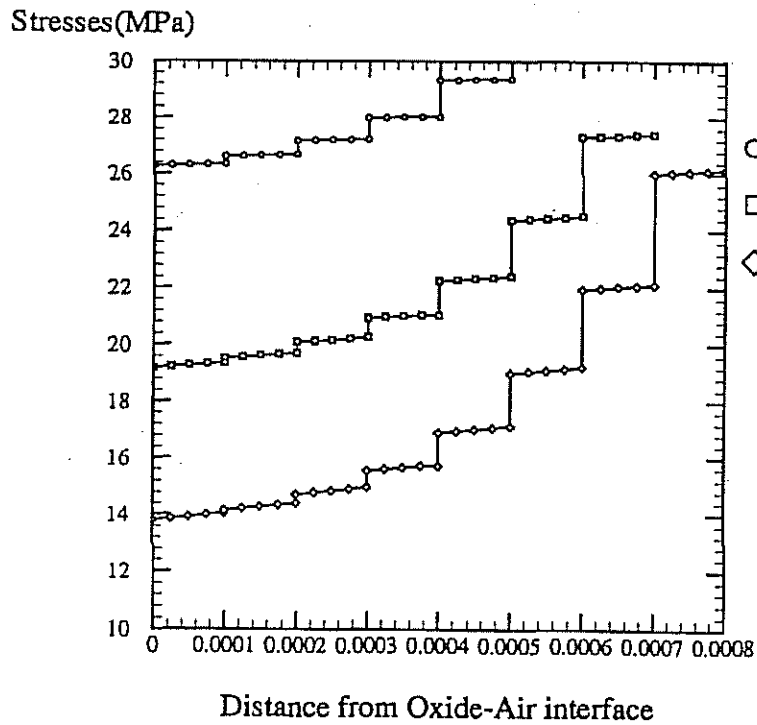


Fig. IV.32 -b- Profils de contrainte dans l'oxyde à différents instants ($T=900^{\circ}\text{C}$).

Pour expliquer une contraction volumique ($\alpha < 0$), il faut se référer aux mécanismes d'oxydation. Nous avons vu au cours du chapitre II.3 que dans les stades initiaux de l'oxydation et à basse température on formait préférentiellement des alumines de transition et ce de manière principalement cationique. On peut associer à ce phénomène une injection de lacunes susceptible d'engendrer une contraction du métal, donc des contraintes apparentes de traction dans l'oxyde. Ce processus peut être simultanément accompagné d'un changement de phase $\gamma-\alpha$ (Ce type de mécanisme a été déjà observé au sein des couches d'alumine formées sur βNiAl) et l'on sait que les variations volumiques associées sont importantes (14% pour la transformation $\gamma-\alpha$).

Néanmoins, étant donnée l'échelle de temps concernée par l'essai de déflexion, l'hypothèse de la transformation allotropique simultanée est discutable et nécessiterait, pour être validée, des observations très spécifiques (observations au microscope électronique en transmission).

(c) Discussion

(i) Les valeurs de α

Les valeurs calculées pour rendre compte de l'expérience sont très faibles, de l'ordre de 10^{-5} , soit bien moins que ce que trouvait Bernstein pour le couple Ni/NiO. D'autre part, l'hypothèse de α constant pendant tout l'essai n'est sans doute pas fondée. L'évolution de la microstructure de l'oxyde (croissance des grains, transformation allotropiques) et de la population de défauts interfaciaux (lacunes, dislocations) tend à réduire le caractère intrinsèque de α , dont on pourrait pourtant penser qu'il est caractéristique d'un couple métal-oxyde. On n'en retiendra alors que l'ordre de grandeur. De fait, si α change de signe à 900°C , c'est que le couple métal-oxyde à considérer n'est pas le même. Par contre, si c'est la seule injection de lacune qui cause la déflexion, α n'a plus aucun caractère intrinsèque.

(ii) Les gradients de contraintes

L'existence de gradients de contraintes dans les couches d'oxyde est connue depuis longtemps. Stringer (70) rapporte une expérience d'U.R.Evans datant de 1947 (Figure IV.33) qui met en évidence des gradients de contraintes dans une couche de NiO sur Ni; la peau externe est en traction, exactement comme le prévoit notre modèle.

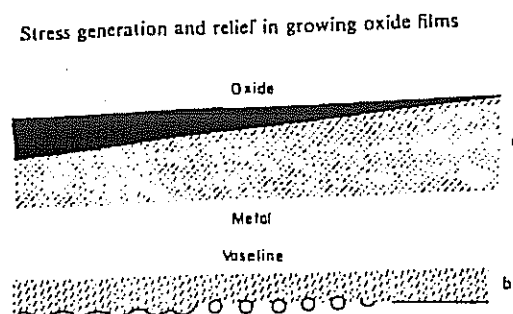


Fig.IV.33 Couche en coin de NiO (a) formée sur Ni, après enduction d'une couche de vaseline et dissolution du métal (b). Les parties les plus épaisses de la couche se sont plissées par relaxation des contraintes de croissance. Les parties d'épaisseur intermédiaire se sont rompues et courbées, relaxant un gradient de contraintes. Le signe de la courbure suggère des contraintes plus élevées à l'interface oxyde-métal (U.R. Evans, 47).

L'approche numérique permet de démontrer que, même pour un oxyde homogène (pas de gradient de microstructure, pas de zone fissurée), la viscoplasticité du substrat suffit pour causer d'importants gradients de contraintes sur de très faibles épaisseurs. Des transformations d'alumines de transition en alumine- α ainsi que des phénomènes transitoires comme l'injection de lacunes peuvent se cumuler et compliquer encore davantage l'analyse du problème.

L'existence de tels gradients rend très discutables les mesures de contraintes *in situ* à chaud par diffraction des rayons-X dans les couches d'oxyde d'épaisseur micronique que l'on rencontre sur les alliages protecteurs.

(iii) Les niveaux de contraintes

Les contraintes calculées sont très faibles, quasiment nulles dans le métal ce qui est tout à fait normal si l'on se réfère aux résultats du chapitre III, inférieures à quelques dizaines de MPa dans l'oxyde. Ces résultats sont en contradiction avec de nombreuses campagnes de mesures par rayons X à chaud.

Il ressort de nos résultats que les mesures à froid ne peuvent pas fournir d'indication valable sur l'état de contrainte à chaud car les contraintes du refroidissement écrantent complètement (2 à 4 GPa) les faibles contraintes supputées à chaud ce qu'Evans (95) a également souligné. Les mesures à chaud dans l'oxyde sont quant à elles peu fiables car les gradients de contraintes sont très intenses et les niveaux de contraintes sont trop faibles pour pouvoir être mesurées avec précision (de l'ordre de quelques dizaines de MPa).

(iv) Validité de l'approche

Peut-on alors se contenter d'une analyse numérique du résultat? Le fait est que notre calcul est aussi très critiquable. Tout d'abord, les contraintes calculées dans le métal sont très faibles (de l'ordre du MPa).

Il se pose alors le problème du seuil d'écoulement, que nous avons négligé. Supposer l'existence d'un seuil même faible pourrait fortement modifier les résultats du calcul (contraintes dans l'oxyde, valeur de α).

Par ailleurs, microstructure et propriétés mécaniques varient considérablement avec le temps, surtout dans les premières heures (échelle de temps de l'essai). Il est donc souhaitable de traiter le feuillard avant essai pour stabiliser sa microstructure (recuit sous vide). Ce traitement ne va-t-il pas interagir avec le comportement ultérieur en oxydation ?

Enfin, nous avons négligé la plasticité de l'oxyde. Certes cette hypothèse est validée par un niveau de contraintes calculées dans l'oxyde trop faible (moins de 30MPa) pour causer un fluage significatif mais ceci est lié aux faibles valeurs de α identifiées pour ajuster l'expérience. Il en est peut être autrement pour d'autres jeux de coefficients matériau.

(v) Avantages et inconvénients de la méthode de déflexion

Il apparait clairement que les essais de déflexion sont d'interprétation complexe dès que l'on suppose qu'il y a fluage du substrat métallique. Leur mise en oeuvre est délicate (en particulier la protection du côté qui ne doit pas s'oxyder) et leur interprétation difficile (dissymétrie rendant

nécessaire la prise en compte de l'ensemble de la géométrie). Ils présentent néanmoins les avantages suivants.

Le montage permet d'amplifier l'effet de très faibles déformations de croissance et de les rendre ainsi mesurables, *en continu*, contrairement aux essais d'allongement.

De plus, les faibles niveaux de contraintes qui en résultent peuvent permettre de négliger dans un premier temps la viscoplasticité de l'oxyde (propriété très mal connue) dans l'interprétation des résultats. Il n'en est pas de même pour les essais d'extension simple (Evans 95) consistant à mesurer l'allongement isotherme d'une pièce métallique. Il est alors indispensable de prendre en compte la plasticité de l'oxyde pour justifier l'éventuel allongement de la pièce.

Un modèle numérique destiné à simuler la croissance progressive d'une couche d'oxyde sur un substrat métallique lors d'essais de déflexion a permis de mettre en évidence l'existence de gradients de contraintes dans les couches d'oxyde sous le seul effet de la viscoplasticité du support. Par ailleurs, le niveau des contraintes calculées dans le métal et l'oxyde est en deça des possibilités des techniques de mesure directe telles que la méthode de diffraction des rayons X.

Les simulations sont basées sur l'identification d'un paramètre physique associé au couple métal-oxyde. Ce coefficient α s'apparente à l'expansion volumique latérale consécutive à la formation d'oxyde et les valeurs obtenues sont très faibles, de l'ordre de 10^{-5} .

L'identification de ce coefficient à partir d'essais de déflexion pourrait aider la compréhension des mécanismes physiques à l'origine des contraintes de croissance.

Bibliographie

Bernard F., Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (93)

Bernstein, H. L., Met. Trans, **18A** 975 (1987)

Evans, U.R., in "Symp.on Int. Stresses in Metals and Alloys", Inst of metals, 1947, pp 291-310.

Lavaste, V., PhD Thesis Ecole des Mines de Paris 1993

Morton, V. M., Corr. Sci. **9** 261-270 (1969)

Pilling, N. B., Bedworth, R.E., J.Inst.Met. **29**, 529 (1923)

Stringer, J., Corr. Sci. **10** 513-543 (1970)

Theobald, A. B., P.F.E. (95) *Etude des contraintes développées lors de l'oxydation d'alliages FeCrAl.*

Toitot D., PhD Thesis Ecole des Mines de Paris 1991 *Vieillissement sous chargement thermomécanique d'un matériau composite à matrice métallique.*

Von Mises, R., Z. angew. Math. Mech. **8**, 161 (1928)

ANNEXE IV.A

RÉALISATION D'ÉPROUVETTES VIEILLIES

IV.A.1 Cahier des charges

La réalisation d'éprouvettes vieilles pose de nombreuses difficultés. Comme la découpe s'effectue par électroérosion, le traitement de vieillissement doit s'effectuer à partir de l'éprouvette déjà découpée. Le cahier des charges est alors :

- a) Imposer une température uniforme sur l'éprouvette pendant le vieillissement.
- b) Permettre une oxydation uniforme sur les deux faces de l'éprouvette.
- c) Empêcher les éprouvettes de se déformer sous leur propre poids.
- d) Faire vieillir sans dispersion et de manière reproductible un grand nombre d'éprouvettes à la fois.

a) Etant données la longueur des éprouvettes, il s'est avéré nécessaire d'utiliser un four de grandes dimensions pour remplir la condition a. Nous avons disposé d'un four de marque AET horizontal muni d'un tube de silice cylindrique de 170 mm de diamètre et 800 mm de long. Nous avons vérifié sur une tôle instrumentée que la longueur de la zone utile excédait largement celle de l'éprouvette. Nous n'avons pas observé par ailleurs de gradient significatif ($\Delta T < 5^{\circ}\text{C}$) le long d'un diamètre. Le vieillissement a été effectué sous air à la pression atmosphérique en convection naturelle.

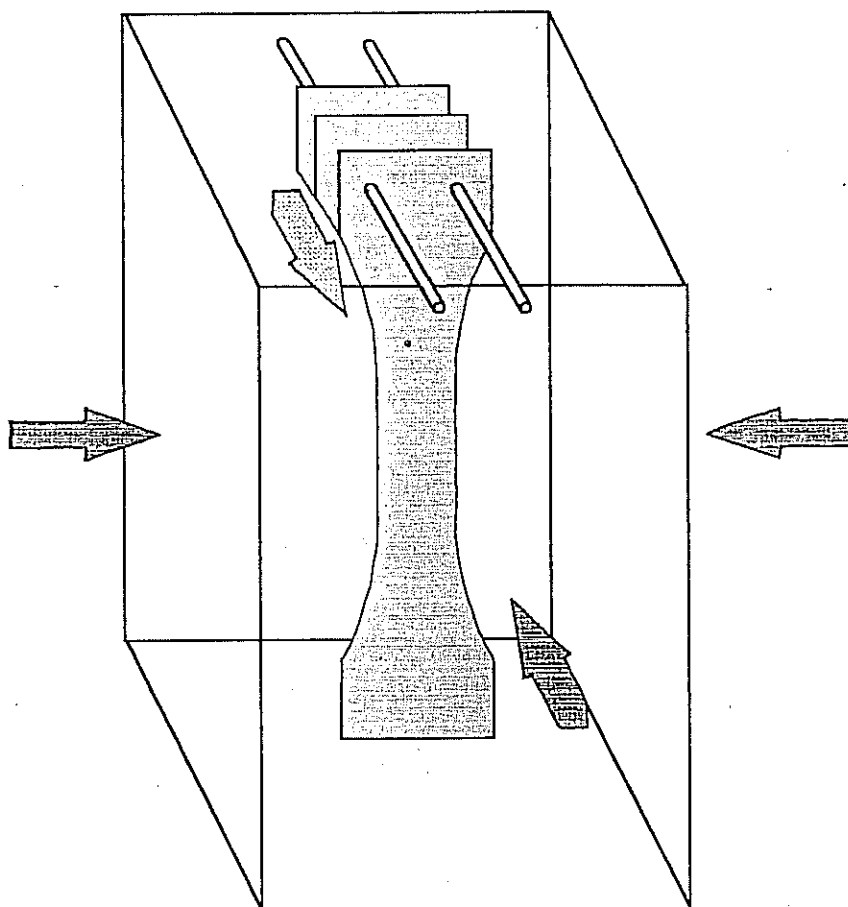
b, c, d) Les trois dernières conditions sont interdépendantes. En effet, nous avons remarqué une grande influence du dispositif expérimental sur l'état de vieillissement de l'éprouvette. Pour évaluer l'uniformité du degré d'oxydation, nous avons tenu compte des paramètres suivants :

- Prise de masse globale de l'éprouvette.
- Observation de la surface (visuelle, microscopie optique).
- Dosages à la microsonde (dans certains cas).

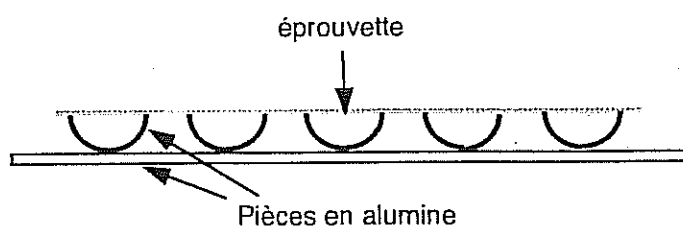
IV.1.1.2 Montages de vieillissement

Plusieurs montages ont été testés; les éprouvettes ont toutes été décapées à l'acide chlorhydrique dilué afin d'obtenir un état de surface initial analogue (Cf chapitre II.3).

- 1) Eprouvette suspendue verticalement (figure IV.A.1.a).
- 2) Eprouvette posée sur un montage en céramique (alumine) (figure IV.A.1.b).
- 3) Eprouvette posée entre deux tôles de feillard ondulé.



Montage vertical



Montage horizontal

Fig. IV.A.1 Montage n°1 suspendu (en haut), montage sur nacelles d'alumine n°2 (en bas).

Les deux premiers n'ont pas donné satisfaction pour deux raisons :

- Les éprouvettes sortent déformées.
- Leur état d'oxydation n'est pas uniforme ,ce qui peut s'observer visuellement (figure IV.A.2). On peut distinguer des zones sombres, gris foncé, de zones plus claires moins oxydées et généralement irrisesées. Cela se traduit d'ailleurs par une dispersion importante des prises de masse globales, bien plus fortes de surcroît que pour des petits échantillons de feuillard.

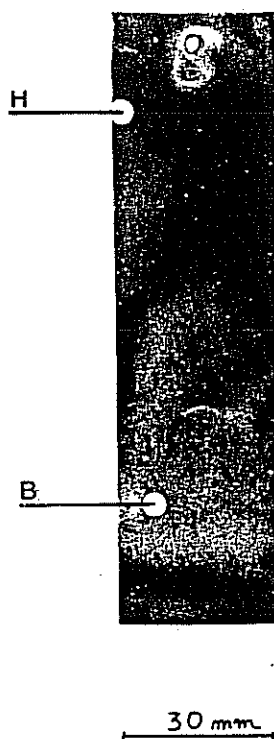


Fig. IV.A.2 hétérogénéité de l'oxydation à 950°C sous air sur le feuillard mince en FeCrAl. En bas (B), le feuillard est peu oxydé (coloration plus claire). En haut (H), la couche d'oxyde est plus épaisse. Le changement de couleur est attribué à une transition laminaire-turbulent.

Montage n°1

Les tôles vieilles verticalement étaient enfilées sur des tiges en alumine de diamètre 2 mm, elles mêmes fixées à un bâti en FeCrAl épais déjà oxydé faisant écran au rayonnement direct du four. La partie inférieure des éprouvettes est moins oxydée que la partie supérieure : La zone de séparation est d'ailleurs assez franche et rappelle un front de flamme. Enfin, les éprouvettes sont généralement déformées.

Montage n°2

On a pu observer souvent une différence importante entre faces inférieures et supérieures : Cette dernière est bien plus oxydée. Par ailleurs, on peut observer la trace des supports en alumine sur le feuillard et un écaillage conséquent à proximité de ces zones.

La compréhension de ces phénomènes est importante car elle peut permettre de résoudre des problèmes concrets rencontrés lors du process de fabrication des pots. Les tôles présentent par ailleurs une courbure de concavité orientée vers le haut.

IV 1.1.3 Analyse physique

L'oxydation est un phénomène complexe dépendant non seulement de la température mais aussi d'autres paramètres physiques tels que l'hygrométrie et les conditions de transfert de masse à la surface du feuillard entre l'oxygène gazeux et le substrat métallique (Cf Chap. II.2 et II.4). Ces dernières dépendent directement de la thermique du système et des écoulements gazeux qui se développent. Pour interpréter nos observations, il faut donc faire appel à l'étude des phénomènes de convection naturelle.

En tant que problème de mécanique des fluides, la convection est caractérisée par des nombres adimensionnels qui sont:

— Le nombre de Prandtl :

$$Pr = \frac{C_p \eta}{\lambda}, \quad (IV.A.1)$$

C_p étant la chaleur spécifique à pression constante, η la viscosité dynamique du gaz, λ sa conductivité thermique.

— Le nombre de Grashof :

$$Gr = \frac{g l^3 \rho^2 \beta \delta \theta}{\eta^2}, \quad (IV.A.2)$$

g étant la constante de gravitation, l une longueur caractéristique du système, ρ la masse volumique du fluide, β sa dilatabilité, $\delta \theta$ la différence de température entre la paroi et la température du gaz "à l'infini".

— Le nombre de Nusselt :

$$Nu = \frac{h l}{\lambda}, \quad (IV.A.3)$$

où h est le coefficient de convection du fluide défini par la relation locale $\phi = h\delta\theta$, ϕ étant la densité de flux thermique.

L'équation de la convection naturelle est : $Nu = f(Pr, Gr)$. Dans le cas des gaz, l'étude est facilitée car Pr est sensiblement égal 0,75. On a donc $Nu = f(Gr)$. A partir de cette relation on peut en déduire h , et donc calculer les échanges entre gaz et fluide.

Deux cas pratiques nous intéressent : Ce sont la plaque plane verticale et la plaque plane horizontale.

Plaque plane verticale

Si la plaque est assez haute, on peut observer une transition laminaire-turbulent que l'on n'observera pas sur une plaque "courte". La cote z à laquelle cette transition apparaît dépend de la valeur du nombre de Rayleigh $Ra = Gr.Pr$. Quand Ra dépasse une valeur de l'ordre de 10^9 , l'écoulement devient turbulent. Effectuons un calcul d'ordre de grandeur pour z pour voir si cette hypothèse est réaliste pour interpréter les différences d'aspect observées sur les tôles oxydées dans une position verticale.

La condition de transition s'écrit donc $Gr.Pr > 10^9$ d'où $Pr = 0,75$.

Comme le tube de silice transparent du four AET ne chauffe pas et que l'enceinte n'est pas isolée de l'extérieur, nous prendrons comme température de l'air 400K, soit approximativement 100°C.

Si l'on considère l'air comme un gaz parfait, on a :

$$\beta = \frac{1}{T} \text{ et } p(T) = \frac{p_0 T_0}{T}, \text{ soit :}$$

$$Gr = \frac{gz^3 \delta \theta}{\eta^2} \frac{\rho_0^2 T_0^2}{T_g^3} \quad (IV.A.4)$$

Pour η on prendra la valeur correspondant à 400K soit $3,410^{-5} \text{Pl}$.

On en déduit la valeur de z : $z = 44 \text{ cm}$.

L'expertise des échantillons vieillis sur le montage vertical montre que les turbulences apparaissent plus tôt (3 ou 4 cm). La valeur calculée, quoiqu'un peu élevée, est satisfaisante si l'on tient compte des approximations effectuées: La plaque est loin d'être semi-infinie et l'effet du bord est clairement visible; d'autre part le confinement dans le four doit favoriser l'apparition de turbulences, tout comme la géométrie de la plaque qui n'est pas parfaitement plane. Sachant que l'apparition de la turbulence est un phénomène instable très sensible au moindre défaut géométrique, il n'est donc pas étonnant que la transition s'amorce plus tôt que ne le prévoit ce calcul théorique.

Par ailleurs, les prises de masse mesurées dans ces conditions sont bien supérieures à celles de l'ATG, ce qui est bien cohérent avec un transfert de masse plus intense dans les zones turbulentes.

Une manière de vérifier cette hypothèse a été d'utiliser un montage muni d'un déflecteur, comme conseillé par M. Neveu (Ecole des Mines). Il s'agit de placer l'éprouvette à oxyder dans la zone turbulente en la positionnant sur une plaque verticale (déflecteur) suffisamment haute pour que la

transition ait lieu sur le déflecteur. Le résultat est globalement satisfaisant, sauf évidemment aux bords. Néanmoins, il est impossible d'utiliser un tel montage pour la préoxydation d'éprouvettes destinées aux essais mécaniques car ces dernières fluent sous leur propre poids.

Plaque plane horizontale

La différence d'échange thermique — et donc de transfert de masse puisque ces phénomènes sont intimement liés — entre les faces supérieures et inférieures d'une plaque plane est un résultat de thermique classique. Du côté inférieur (côté défavorable), les échanges sont faibles car les mouvements de convection sont réduits, les particules fluides ne pouvant s'élever. Sur la face supérieure (côté favorable), les échanges sont par contre importants. Par ailleurs, l'intensité des échanges dépendant des nombres adimensionnels introduits auparavant, soit Gr et Pr , il est clair que la dimension des plaques intervient.

Il est donc probable que les prises de masse spécifiques dépendent de la dimension des échantillons, résultat *a priori* paradoxal.

En pratique, le montage horizontal est problématique:

D'une part la dissymétrie des éprouvettes est marquée, tant au niveau du degré d'oxydation que de leur géométrie. D'autre part, le montage céramique utilisé n'empêche pas l'éprouvette de fluer sous son propre poids et de présenter des marques au niveau du contact avec le support.

IV.1.1.3 Avantages et inconvénients du Montage n°3

Décrivons ce montage un peu plus en détail : Les éprouvettes planes sont empilées entre des tôles "Herring-Bone" préalablement oxydées afin d'éviter une éventuelle adhésion par diffusion entre éprouvette et support. Ce type de support permet non seulement un bon maintien mécanique du feuillard mais aussi une certaine circulation de l'air chaud. Ainsi ce montage présente plusieurs avantages :

- Simplicité de mise en oeuvre
- Oxydation simultanée d'un grand nombre d'éprouvettes avec une dispersion réduite et une bonne reproductibilité.
- Planéité suffisante des éprouvettes pour être testées mécaniquement et oxydées de la même manière sur les deux faces.

Il existe néanmoins un certain nombre d'inconvénients:

- Les éprouvettes portent la trace du feuillard ondulé qui les supporte. En pratique ce défaut n'est pas pénalisant.
- Les prises de masse sont toujours supérieures à celles de l'ATG

En raison de certaines mises au point finales, nous avons néanmoins hérité d'un grand nombre d'éprouvettes à l'état "préoxydé" ou vieilles une semaine à 1100°C dans un état d'oxydation ou de vieillissement effectif différent, bien qu'elles aient subi le même traitement thermique.

Il nous a donc fallu déterminer leur état de vieillissement "post-mortem" en dosant à la microsonde l'aluminium résiduel dans la zone couvrant la base de mesure *après essai*. Par souci de vérification, nous avons pratiqué ces dosages sur toutes les éprouvettes vieilles.

Enfin, les éprouvettes choisies avaient un aspect visuel homogène, condition quasi-nécessaire pour avoir un état de vieillissement homogène. En effet, lors de l'étude du montage n°1 nous avons dosé des zones d'aspect très différent (Gris foncé, irisées, gris clair) pourtant vieilles avec le même cycle thermique. Les teneurs d'aluminium résiduel correspondantes étaient effectivement différentes.

Cas des éprouvettes épaisses

- Nous avons constaté que pour des temps d'oxydation réduits (quelques minutes) on pouvait observer des gradients de concentration dans le métal (figure IV.A.3), contrairement aux éprouvettes fines. Les essais mécaniques correspondants sont donc à considérer avec prudence.

DEUXIEME PARTIE : LA STRUCTURE

Après avoir examiné les propriétés du matériau aussi bien à froid que dans les domaines de sollicitation concernés (hautes températures, faibles contraintes), il nous faut changer d'échelle et évaluer les propriétés de la structure alvéolaire, avant de calculer les contraintes et déformations macroscopiques dans un monolithe soumis à un chargement thermique.

Le chapitre V est une étude numérique, analytique et expérimentale des propriétés locales du nid d'abeilles. Une partie appréciable du travail a été effectuée par Marie-Thérèse Farré à l'occasion de son stage de DEA, sous la direction conjointe d'E. Andrieu et moi-même.

CHAPITRE V

COMPORTEMENT MECANIQUE LOCAL

V.1 Modélisation de la structure	237
V.1.1 Description du monolithe	237
V.1.1.1 Morphologie des cellules.....	237
V.1.1.2 Densité des cellules	239
V.1.1.3 Critères de dimensionnement des cellules.....	240
V.1.2 Approches du problème.....	245
V.1.2.1 Objectifs.....	245
V.1.2.2 Observations générales	246
V.1.2.3 Homogénéisation et localisation	246
V.1.2.4 Homogénéisation totale ou partielle?	248
V.1.3 Monolithe étudié.....	251
V.1.3.1 Cellules idéales.....	251
V.1.3.2 Cellules réelles	255
V.2 Etude numérique du comportement élastique local	256
V.2.1 Méthode d'identification	256
V.2.2 Etude préliminaire.....	258
V.2.2.1 Etude de la configuration 1	258
V.2.2.2 Etude de la configuration 2	264
V.2.3 Influence des écarts à l'idéalité	270
V.2.3.1 Variation d'épaisseur.....	270
V.2.3.2 Effet de la brasure	273
V.2.3.3 Effet de la courbure.....	273
V.2.3.4 Effet combiné brasure-courbure	275
V.3 Etude expérimentale du comportement mécanique local	277
V.3.1 Etude préliminaire.....	277
V.3.1.1 Problème de l'identification	277
V.3.1.2 Géométrie des éprouvettes	278
V.3.1.3 Résultats des simulations.....	279
V.3.2 Réalisation des éprouvettes	280
V.3.2.1 Principes de fabrication.....	280
V.3.2.2 Réalisation pratique	282
V.3.2.3 Eprouvettes réalisées.....	283
V.3.3 Essais uniaxiaux	283
V.3.3.1 Dispositif expérimental.....	284
V.3.3.1 Résultats expérimentaux.....	287
V.3.4 Essais de cisaillement	294

V.3.4.1 Etude préliminaire	294
V.3.4.2 Résultats	296
V.4 Essais mécaniques à chaud	298
V.4.1 Essais isothermes	298
V.4.2 Essais anisothermes	300
ANNEXE V.A	309
ANNEXE V.B	313
V.B.1 Présentation des matériaux cellulaires	313
V.B.2 Comportement mécanique d'une structure en nid d'abeille.....	318

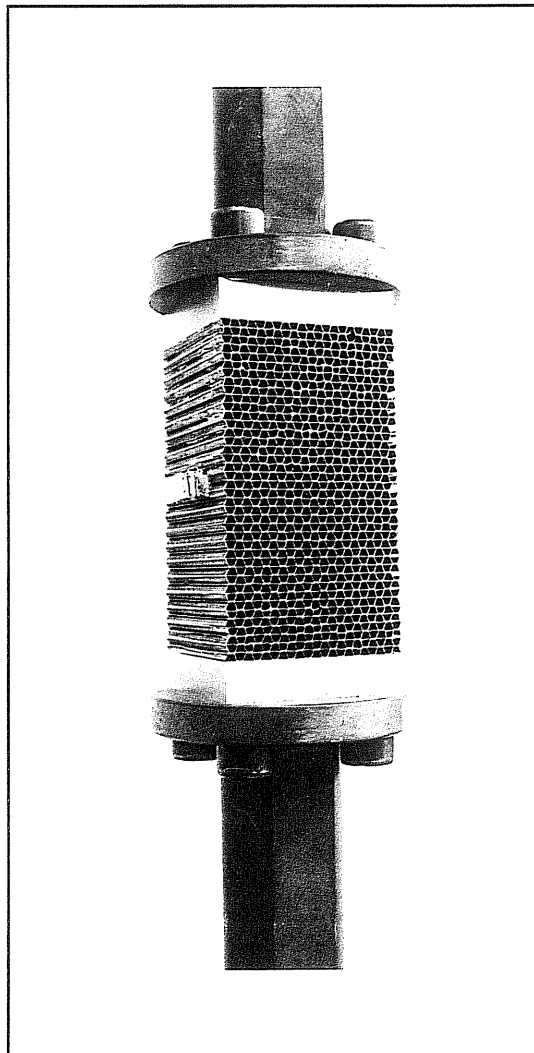


Fig. V.0 Eprouvette d'essais mécaniques sur structure.

CHAPITRE V

COMPORTEMENT MECANIQUE LOCAL

V.1 MODELISATION DE LA STRUCTURE

Le support de catalyseur, qu'il soit constitué d'un matériau céramique ou métallique, doit remplir les mêmes fonctions :

- Fournir une grande surface d'échange avec le gaz d'échappement.
- Minimiser les pertes de charge.
- Supporter les contraintes en service (température, vibrations).

Ce cahier des charges assez strict explique la convergence des solutions technologiques proposées dans le commerce vers la structure monolithique, les solutions les plus exotiques ayant été progressivement exclues. Nous pouvons donc utiliser une terminologie commune pour décrire ces structures tout en soulignant leurs spécificités propres.

V.1.1 Description du monolithe

On peut caractériser un monolithe par trois paramètres géométriques: la **densité** de cellules (nombre de cellules par unité de surface frontale), la **forme** des cellules (triangle, carré, trapèze etc...), ainsi que leur **disposition macroscopique**. Nous regrouperons ces deux derniers paramètres sous le terme "**morphologie des cellules**".

V.1.1.1 Morphologie des cellules

Les morphologies de cellules rencontrées aujourd'hui dans le commerce résultent avant tout des contraintes de fabrication (simplicité, coût) mais aussi de la recherche de meilleures performances et d'une meilleure tenue mécanique. Cela conduit à une certaine diversification dont voici un aperçu :

(a) Monolithes céramiques

La contrainte de fabrication majeure réside dans le procédé d'extrusion: les monolithes céramiques sont donc tous à **canaux droits**, ce qui permet de les caractériser par le motif bidimensionnel des cellules. Ces dernières sont de formes carrée ou triangulaire (figure I.), pour des raisons de simplicité (l'hexagone est ainsi évité). L'épaisseur des parois fluctue entre 100 et 200 μm suivant le type de céramique utilisé (cordierite ou alumine par exemple).

(b) Monolithes métalliques

Tous les monolithes métalliques résultent de l'assemblage d'un feuilard ondulé (par un outil rotatif), et souvent associé d'un feuilard lisse. L'ensemble est consolidé par diverses techniques (brasage, soudure par points, assemblage mécanique par des "pins" métalliques). La diversité des structures réalisées résulte donc de deux facteurs :

- La **formabilité du métal** qui permet d'obtenir une grande diversité de forme de cellules et en particulier des canaux non rectilignes ("Structure Herring-Bone") ou brisés (structure "metallit").
- Les **possibilités d'assemblage des feuilards** qui peuvent être enroulés de manière concentrique (métalliques spirales circulaires ou ovales), en paquets (structure en S) ou empilés.

La figure I.3 représente l'ensemble de ces structures, que nous allons détailler :

(i) *Structure spirale*

Les cellules ont une forme trapézoïdale (cela va du carré au triangle) ou sinusoïdale. On peut schématiquement les caractériser par la **longueur d'onde** (ou pas) de l'ondulation L , son amplitude (ou hauteur) crête à crête e et l'épaisseur des parois t (figure V.1). Les rapports L/e varient généralement entre 2 (cellules plutôt carrées) et 3 (cellules plutôt aplaties).

Pour la détermination des propriétés mécaniques des monolithes une description plus détaillée des cellules est nécessaire. Nous examinerons ces paramètres ultérieurement.

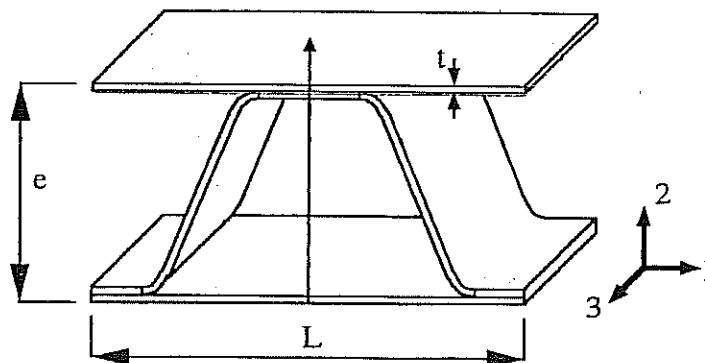


Fig. V.1 Description d'une cellule de monolithe métallique conventionnel. Dans le cas d'une structure spirale, la direction 2 est la direction radiale, la 1 est la direction tangentielle et la 3 la direction axiale.

(ii) *Structure empilée*

Tout comme la structure spirale elle est fabriquée par assemblage d'un feuilard lisse et d'un ondulé qui ne sont plus enroulés autour d'un axe commun mais simplement empilés.

(iii) *Structure en S*

Cette structure est intermédiaire aux deux précédentes puisqu'elle résulte de l'enroulement d'un empilement lisse-ondulé autour de deux axes. L'ensemble est inséré dans une coquille cylindrique ou ellipsoïdale, tout comme le monolithe spirale.

(iv) Structure "Metallit SQ"

Variante du monolithe spirale, la structure "Metallit" comprend un feuillard ondulé plus complexe, avec un plus grand nombre de crêtes.

(v) Structure "Herring-Bone"

Variante du monolithe empilé, elle ne nécessite pas de feuillard intercalaire plan car les canaux ont une forme de chevrons : On peut donc les empiler sans qu'ils ne s'interpénètrent .

V.1.1.2 Densité des cellules

Que l'on ait affaire à un monolithe métallique ou céramique on peut faire varier le nombre de cellules par unité de surfaces, donc la surface spécifique d'échange avec les gaz d'échappement.

La densité de cellules est exprimée couramment en "cpsi" ("cells per square inch" ou cellules par pouce carré), plus rarement en cellules par cm^2 . Les densités les plus courantes vont de 50 cpsi (100 à 200 pour les moteurs deux-temps) à 600 voire 800 cpsi pour des catalyseurs principaux. Pour un véhicule de tourisme à essence, la norme est autour de 400 cpsi, soit 64 cellules/ cm^2 .

Pour fixer les idées, des cellules carrées de 1mm de côté donneraient une densité de 100 cellules/ cm^2 soit 630 cpsi. Pour un 400 cpsi, les cellules mesurent donc un peu plus de 1 mm de côté (1,25 mm pour des cellules carrées). On peut voir sur la figure V.2 un aperçu des différentes densités de cellules. Avant de passer à l'étude spécifique des structures métalliques, nous allons examiner un peu plus en détail les critères de dimensionnement des cellules de monolithe que nous venons de décrire.

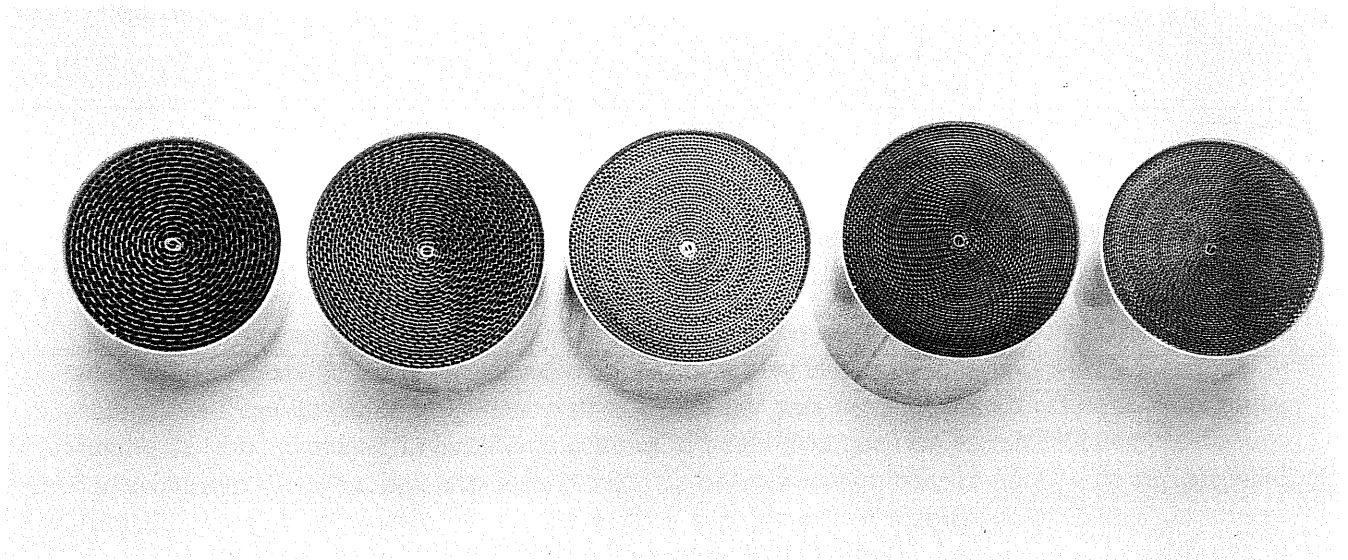


Fig. V.2 Diversité des densités de cellules pour les applications automobiles. De gauche à droite 100, 200, 300, 400 et 600 cpsi.

V.1.1.3 Critères de dimensionnement des cellules

(a) Efficacité de conversion

Elle croît avec la densité de cellules, ou plus précisément avec la surface spécifique S_s , c'est à dire l'aire de contact-monolithe gaz rapportée à l'unité de volume de monolithe. Pour des canaux droits, S_s est égale au périmètre mouillé divisé par l'aire frontale du monolithe. On peut alors écrire, pour une cellule carrée (figure V.3) :

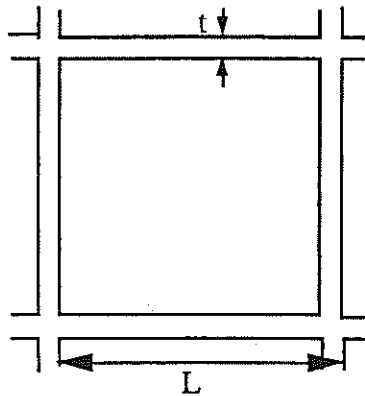


Fig. V.3 Cellule carrée.

$$S_s = \frac{4 \cdot (L - t)}{L^2} \quad (V.1)$$

En fonction de la densité de cellules ρ^* (en cpsi):

$$S_s = 4 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{\rho^*}{645}}} - t \right) \cdot \frac{\rho^*}{645} \quad (V.2)$$

Ainsi, pour une épaisseur de paroi donnée t , la surface spécifique S_s croît dans un premier temps en fonction de ρ^* avant de passer par un maximum : C'est la saturation.

On peut voir sur le graphe V.4 que pour les épaisseurs de paroi courantes (50 à 200 microns) ce maximum correspond à des densités de cellules bien plus élevées que la normale. Néanmoins, la surépaisseur causée par le wash-coat peut nous décaler vers la saturation. Il est donc en pratique inutile de trop augmenter la densité de cellules, d'autant plus que cela entraîne également d'autres inconvénients. En effet, une trop forte densité de cellules va diminuer la fraction de surface libre frontale (appelée transparence), ce qui a pour conséquence d'augmenter les pertes de charge singulières à l'entrée du monolithe (Cf fig.V.5 pertes de charge densité). Pour éviter ce désagrément, il faut réduire l'épaisseur des parois à des valeurs très faibles, peu compatibles avec les contraintes de fabrication.

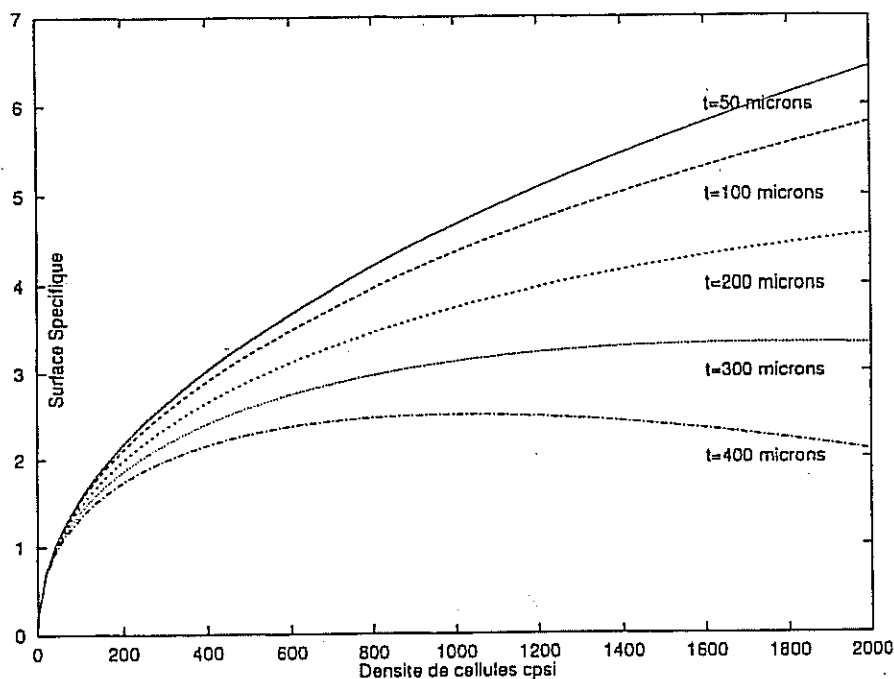


Fig. V.4 Surface spécifique d'un nid d'abeille à cellules carrées en fonction de la densité de cellules pour diverses épaisseurs de parois.

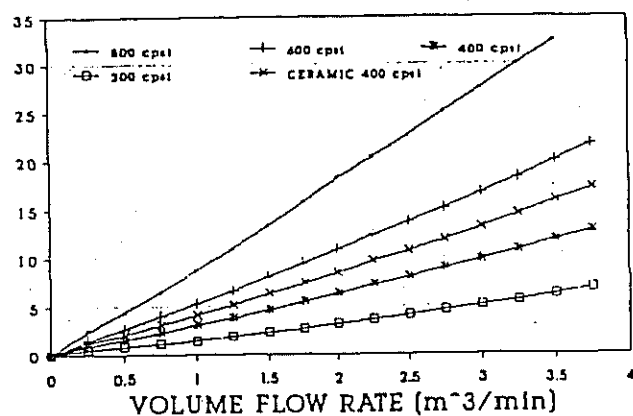


Fig. V.5 Evolution de la perte de charge en fonction du débit pour plusieurs densités de cellules, catalyseurs métalliques (parois de 44 μ m) ou céramique (200 μ m) (Lylikangas, Lappi 91).

Néanmoins, l'avantage fourni par la réduction d'épaisseur de paroi, surtout dans le cas du monolithe métallique, peut être éliminé par une surépaisseur de wash-coat, qu'il est actuellement difficile de maîtriser. Par ailleurs, la forme des cellules est importante : Les géométries de cellules trop anguleuses sont moins usitées car wash coat et brasure occupent préférentiellement les coins diminuant ainsi le diamètre hydraulique des canaux.

L'efficacité de conversion est principalement liée aux conditions de transfert de masse à la surface des parois. Si augmenter la surface d'échange est indubitablement un facteur favorable (c'est la raison même de l'existence du wash-coat), la nature de l'écoulement joue aussi un rôle crucial.

Les transferts de masse à la paroi sont généralement limités par l'existence de la couche limite, conséquence d'un régime d'écoulement laminaire. On a représenté sur la figure V.6 l'intensité du transfert de masse dans un canal en fonction de la position x : Dans la zone de transition initiale, turbulente, le transfert est intense puis il décroît asymptotiquement.

Pour une géométrie de canaux conventionnelle, l'écoulement est généralement laminaire : Il faut donc essayer de créer des turbulences pour favoriser le transport de molécules sur la surface du wash-coat. Cette idée a motivé la conception d'un certain nombre de géométries de cellules dont en particulier la structure Herring-Bone. Un résultat classique de la mécanique des fluides indique l'angle critique à partir duquel un écoulement laminaire débouchant sur un divergent devient turbulent : Cet angle vaut 7° . Dans la structure H.B. la création de turbulences est causée à la fois par les décrochements d'un chevron à l'autre et les interconnexions de canaux (figure V.7-a). La structure "Metallit" est aussi sensée augmenter les turbulences en brisant le flux laminaire grâce à la mise en forme de chevrons décalés (figure V.7-b).

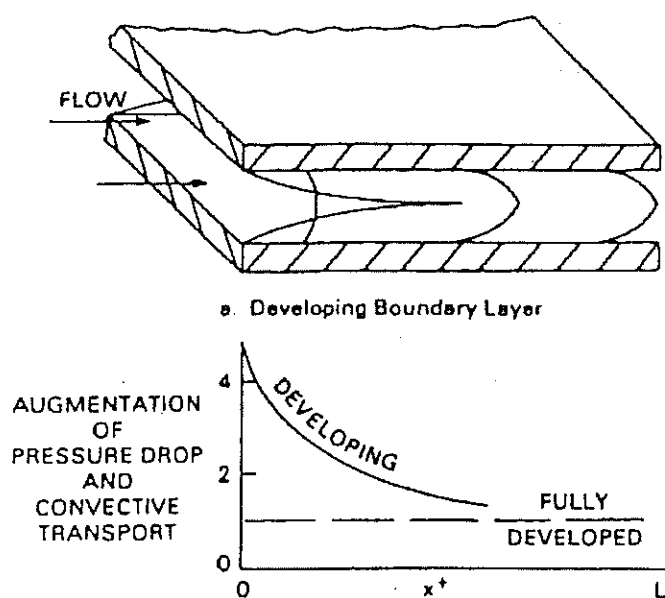
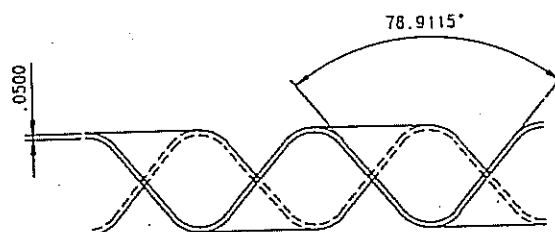
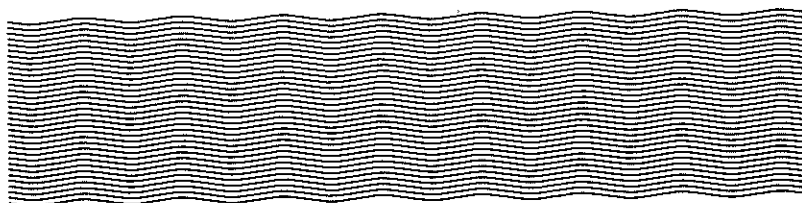
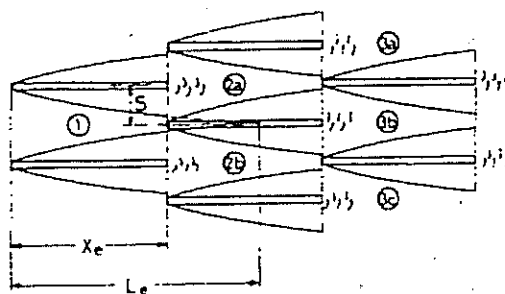


Fig. V.6 Intensité du transfert de masse entre deux plaques en fonction de la position. Ce dernier est lié à la mise en place d'un profil de vitesses paraboliques, caractéristique d'un régime laminaire (Mondt 87).



-a-



-b-

Fig. V.7 Profils de cellules pour écoulement perturbé. (a) Profil de l'ondulé pour le type Herring-Bone. L'angle supérieur à 7° entre les chevrons favorise l'apparition de turbulences. Les feuilles sont empilées de manière inversée afin d'éviter l'interpénétration des feuilles. (b) de type "metalit®".

La contrepartie principale de ces dispositifs est une augmentation de la contre-pression, qui de linéaire pour un écoulement laminaire devient quadratique en fonction du débit pour un écoulement turbulent. Une des difficultés majeures dans le dimensionnement d'un monolithe réside ainsi dans le compromis efficacité - pertes de charge.

(b) Tenue mécanique

(i) Epaisseur des parois

Supports céramiques Une limitation à l'augmentation de la densité de cellules, outre les problèmes d'enduction ou d'assemblage déjà cités est liée à l'épaisseur des parois. Pour les supports en cordierite classique, de propriétés mécaniques médiocres, on ne peut raisonnablement descendre à des épaisseurs plus réduites car on risque la rupture du monolithe.

L'utilisation d'autres matériaux céramiques comme l'alumine (Bashin *et al* 93) ou de cordierite plus dense (Corning S.A.) peut permettre d'augmenter la densité de cellules.

Supports métalliques L'épaisseur des parois est principalement limitée par leur résistance à l'oxydation. En effet, à teneur en aluminium égale, l'épaisseur du feuillard définit la réserve d'aluminium disponible pour former la couche protectrice d'alumine. D'autre part, il est difficile de laminier des feuillards à des épaisseurs encore plus fines car bon nombre de problèmes se posent : Les teneurs en carbone et en azote doivent être parfaitement maîtrisées car carbures et nitrures peuvent perforer les feuillards lors du laminage; par ailleurs, le respect des cotes devient aussi plus critique. Une solution consiste à utiliser des feuillards fabriqués par "melt-spinning" (coulés à la roue) mais cette technique limite la largeur des tôles. A l'heure actuelle 40 microns est l'épaisseur minimale utilisée. L'augmentation des teneurs en aluminium se heurte à la formation d'intermétalliques fragiles riches en Al qui gênent le laminage. D'autres techniques sont néanmoins à l'étude.

(ii) Forme des cellules

La tenue mécanique peut être améliorée en diminuant la *rigidité des cellules* (Cf Chapitre I) par modification de la forme de l'ondulé et en maîtrisant la morphologie du joint brasé. C'est autour de ces points que va s'articuler ce chapitre.

(iii) Agencement des cellules

La jonction monolithe-structure est la zone la plus sollicitée des monolithes métalliques. Dans le but d'améliorer cette liaison, une société allemande a mis au point la structure en S qui permet théoriquement un meilleur accrochage avec la virole tout en augmentant l'élasticité de la périphérie du monolithe. La structure réagirait ainsi mieux aux déformations en périphérie (déformations radiales et tangentielles compressives) en se déformant par torsion. Ce point sera réexaminé au cours du chapitre VI.

V.1.2 Approches du problème

V.1.2.1 Objectifs

Les objectifs généraux ont été décrits dans le chapitre d'introduction. Du point de vue de la structure, l'objectif est d'améliorer la tenue du monolithe métallique à la fatigue thermomécanique. Pour ce faire, on souhaite réduire le niveau des contraintes locales σ dans les zones les plus critiques pour le maintien de l'intégrité mécanique du monolithe. Afin d'atteindre cet objectif, nous avons souhaité mettre au point un modèle (analytique, numérique) qui permette de calculer les σ et ϵ locaux pour un chargement donné. Ce modèle doit inclure les caractéristiques matériau (étudiées dans la première partie) et les paramètres de fabrication de la structure comme la géométrie des cellules et le positionnement des joints brasés. L'intérêt du modèle est de tester l'effet des divers paramètres sur le niveau de contrainte local que l'on souhaite réduire au maximum. La figure V.8 résume cette démarche.

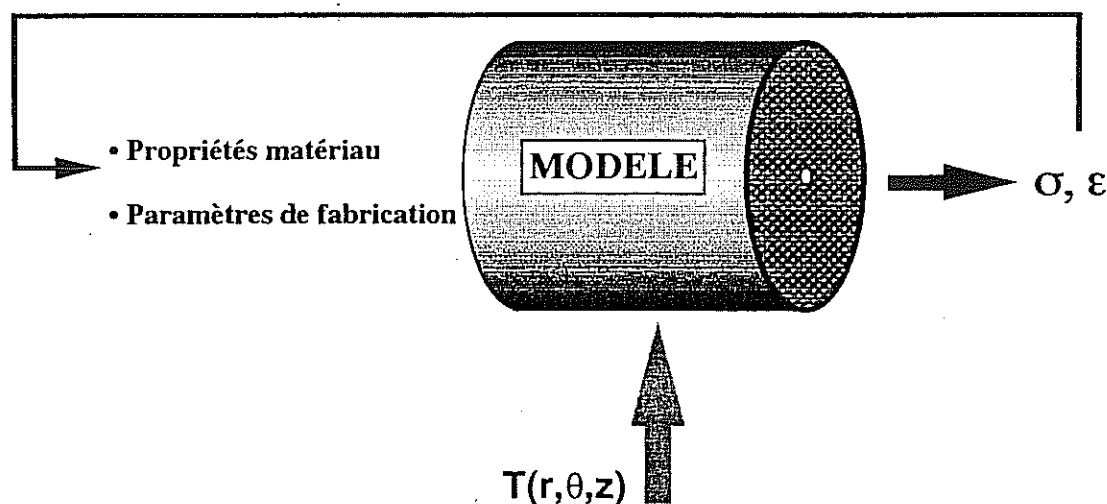


Fig. V.8: Rôle du modèle thermomécanique de pot catalytique.

Dans le cadre de notre étude nous nous sommes restreints au **monolithe métallique spirale**, d'une part parce qu'il nous a semblé qu'il était possible de considérablement augmenter sa durabilité en améliorant sa conception grâce à l'étude approfondie de ses propriétés mécaniques, d'autre part parce que la société ROSI possède l'outil industriel permettant de mettre en oeuvre les recommandations proposées.

S'il est clair que devant une structure aussi complexe il faudra faire appel aux techniques numériques -en l'occurrence aux éléments finis- il est hors de question de résoudre directement le problème aujourd'hui : Un monolithe contient plusieurs milliers de cellules qu'il faudrait mailler individuellement!

Il est par contre possible de réaliser un calcul en deux étapes : Un premier à l'échelle de la ou des cellules, un second à l'échelle de la structure. Cette démarche générale inspirée du traitement des

matériaux hétérogènes peut être appliquée au monolithe métallique spirale mais doit être adaptée aux spécificités géométriques de la structure.

V.1.2.2 Observations générales

L'observation du monolithe spirale amène les remarques suivantes : D'une part on a affaire à une structure colonnaire -un "nid d'abeilles"- ce qui permet de découpler les propriétés dans un plan orthogonal à l'axe du monolithe (plan O, r, θ) des propriétés hors plan. On peut alors se ramener à l'étude d'un réseau plan d'alvéoles (Ashby, Gibson 82). D'autre part le mode de fabrication suggère une apparente symétrie de révolution.

Localement, la structure possède alors trois plans de symétrie orthogonaux : On a orthotropie (Annexe V.A). Comme l'orthotropie est observée dans le repère local (r, θ, z) , nous parlerons d'orthotropie polaire. De fait, de telles structures ou matériaux sont beaucoup plus répandus qu'on ne pourrait le penser.

Le bois est ainsi un matériau à orthotropie polaire et l'étude de ces propriétés mécaniques (Hearmon, 61) a sans nul doute contribué au développement de la mécanique des milieux anisotropes. Quand de surcroît le comportement est le même suivant r et θ , le problème s'en trouve considérablement simplifié : On a isotropie transverse, ce qui est le cas pour certaines essences de bois (Annexe V.B). Deux éléments différencient toutefois l'étude du bois de celle d'un monolithe métallique :

Tout d'abord, le type de chargement subi est très différent (chargement thermique axisymétrique — Cf chap. VI — pour le catalyseur contre chargement mécanique — traction, compression, flexion — pour le bois). Ainsi pour le monolithe c'est le comportement dans le plan des cellules qui prime alors que pour le bois c'est surtout le comportement hors plan qui est d'intérêt pratique.

Par ailleurs, les propriétés du bois sont déterminées essentiellement par l'expérience (Morlier, François 93) Pourrait-on se passer de l'expérimentation et se contenter du calcul pour le monolithe métallique? Le problème réside dans la prise en compte des hétérogénéités locales.

V.1.2.3 Homogénéisation et localisation

Si on examine une zone précise de la structure, on peut mettre en évidence de nombreuses hétérogénéités dont certaines vont à l'encontre des hypothèses simplificatrices (orthotropie) énoncées précédemment.

Tout d'abord les ondulations ne s'empilent pas de manière régulière : A chaque tour est introduit un déphasage qui rompt la périodicité de la structure, et par conséquent son axisymétrie. Plus particulièrement, (figure V.9-a) si les ondulations sont en opposition de phase, on aura affaire à une structure plutôt rigide (on nommera cette configuration la configuration 1); si elles sont en phase (conf. 2, figure V.9-b), on aura une structure localement plus déformable donc plus souple.

De surcroît, le procédé de fabrication (plus particulièrement l'enroulement) introduit des écarts à l'idéalité. La géométrie locale des cellules dépend du rayon de courbure donc de leur distance à l'axe de révolution du monolithe.

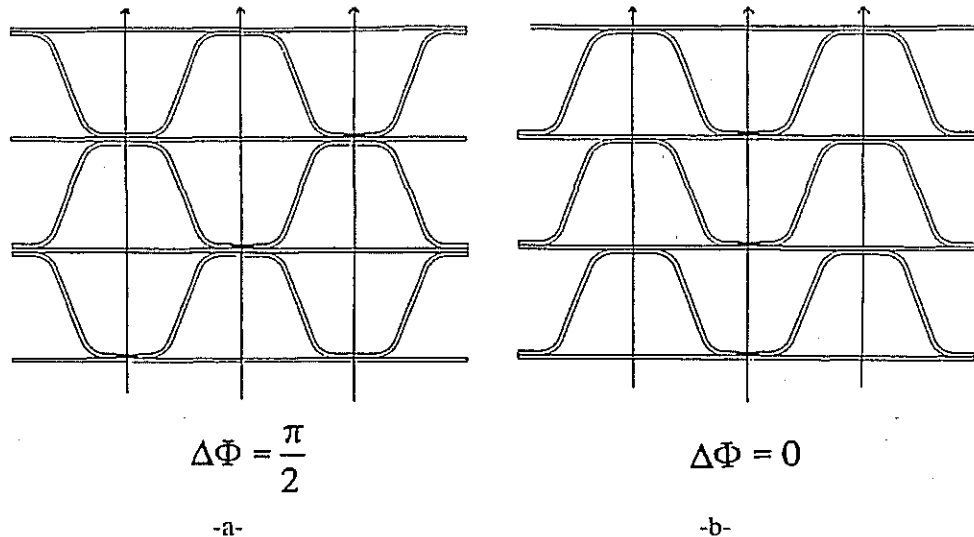


Fig.V.9 Définition des deux configurations :
A gauche (a) la configuration 1 en opposition de phase.
A droite (b) la configuration 2 en phase.

Par ailleurs, la brasure induit un apport de matière susceptible d'influer sur le comportement mécanique des cellules.

Enfin, l'élément de volume de monolithe est par construction inhomogène puisqu'il est constitué de 3 "phases": le feuillard en acier, la couche d'alumine qui recouvre le feuillard après vieillissement et les cavités (on négligera le wash-coat dont l'effet mécanique n'est sans doute pas significatif).

La technique d'**homogénéisation** permet de s'affranchir de ces inhomogénéités locales en sélectionnant un élément de volume macroscopique par rapport à l'échelle de ces dernières (en pratique quelques cellules) que l'on considèrera comme un milieu continu, anisotrope, dont on déterminera les caractéristiques mécaniques et thermiques en intégrant les lois de comportement locales des constituants. C'est l'étape d'homogénéisation. En pratique cela est fait à l'aide de simulations d'essais mécaniques simples (Cf V.2).

Cet élément de volume devient alors un point matériel caractérisé par les tenseurs $\underline{\Sigma}$ et \underline{E} de contraintes et déformations macroscopiques. Ce nouveau matériau est finalement intégré dans un maillage macroscopique du monolithe qui sera soumis aux sollicitations désirées (ici un champ thermique), la réponse de la structure étant obtenue en $\underline{\Sigma}$ et \underline{E} .

La dernière étape consiste à reconstituer les champs $\underline{\sigma}$ et $\underline{\epsilon}$ à partir de $\underline{\Sigma}$ et \underline{E} et accéder ainsi aux mécanismes locaux d'endommagement de la structure (zones les plus chargées, cohésion du joint). C'est l'étape de localisation.

Voici en résumé les étapes de l'étude dans sa globalité :

1. Description de la structure du monolithe et de sa coquille (géométrie et liaisons).
2. Choix du Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) minimal.
3. Homogénéisation: détermination de la loi de comportement $\underline{\Sigma} = F(\underline{E})$ - en élasticité, $\underline{\Sigma} = C.\underline{E}$, C étant le tenseur des raideurs - à l'aide de simulations numériques.

4. Intégration des lois de comportement macroscopiques dans un maillage axisymétrique de la structure (la loi de comportement est donc définie dans le repère local r, θ, z)

5. Résolution: Simulation des chargements réels en imposant un champ thermique $T(r, \theta, z)$ dépouillement des calculs en $\underline{\Sigma}$ et \underline{E} , repérage des zones les plus sollicitées.

6. Localisation: Détermination des niveaux de contraintes locaux.

7. Modification de la géométrie ou des liaisons afin de minimiser le niveau de contraintes.

V.1.2.4 Homogénéisation totale ou partielle?

Nous venons de présenter une méthode générale permettant de traiter le cas d'un nid d'abeille microscopiquement hétérogène. Dans le cas qui nous intéresse, cette méthode est cependant critiquable.

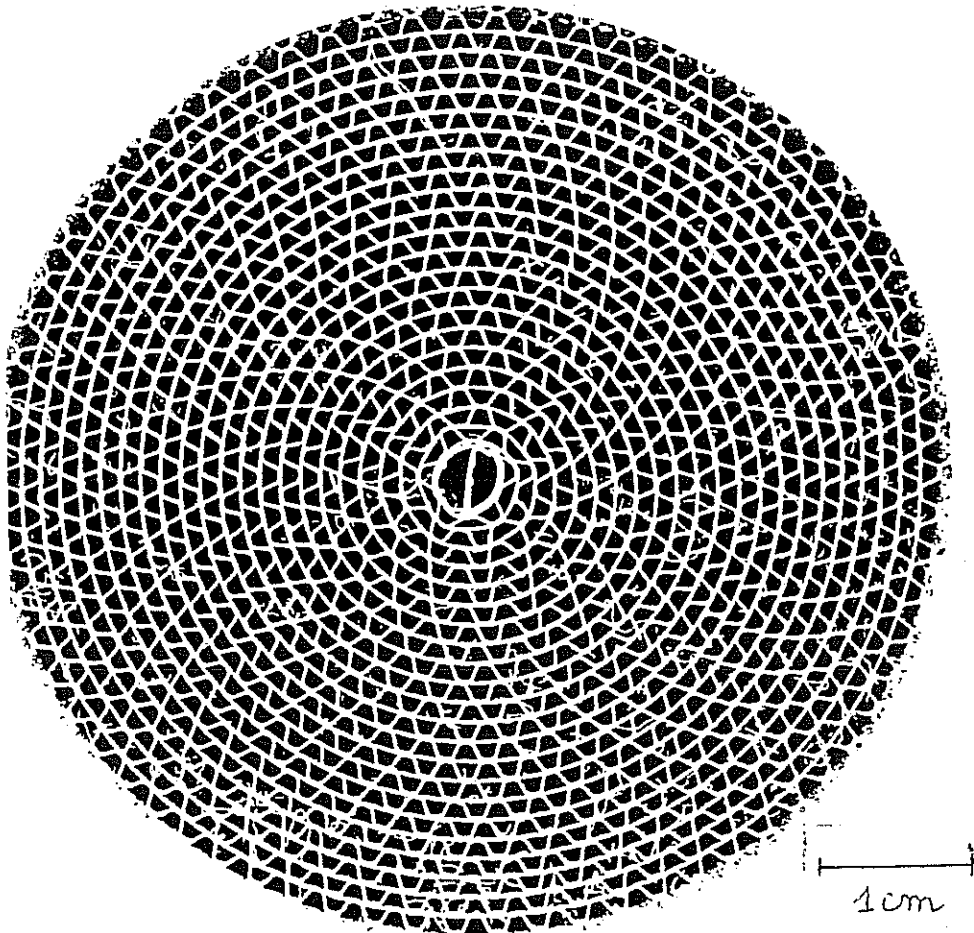


Fig. V.10 Vue de face d'un monolithe métallique spirale.

En effet, un des problèmes majeurs lié aux techniques d'homogénéisation est le choix du volume élémentaire représentatif (VER). Il est en effet nécessaire que le matériau soit macroscopiquement homogène si l'on veut réussir le calcul macroscopique.

Dans le cas de la structure métallique spirale le problème est celui des propriétés mécaniques locales du nid d'abeille. La figure V.10 montre une vue frontale d'un monolithe métallique spirale. Une simple observation à l'oeil nu permet de deviner une répartition en spirales macroscopiques de zones préférentiellement en phase ou en opposition de phase. La géométrie de ces zones dépend apparemment des dimensions du monolithe, de la forme des cellules, mais varie parfois aussi d'un monolithe à l'autre de même dimension, manifestant ainsi une grande sensibilité aux paramètres de fabrication.

Cette hétérogénéité macroscopique de la répartition des deux phases peut être un obstacle à l'homogénéisation si la disparité des comportements mécaniques des deux microstructures extrêmes est trop grande.

Dans ce cas il faudrait traiter le monolithe réel non pas comme un mélange statistique des deux configurations mais bien comme une **structure biphasée**. Ignorer cet aspect conduirait à négliger les possibilités de localisation de l'endommagement (aux jonctions dur-mou ou dans la phase la moins déformable). Nous verrons dans le chapitre VI que sur des pièces sollicitées à haute température ou soumises à une forte sollicitation mécanique (Push-test), de telles localisations ont pu être observées.

On peut également noter que pour des raisons de commodité il est possible de négliger la courbure des feuillards et ainsi réduire les deux configurations à des motifs de réseaux plans périodiques. Cette description n'est en réalité valable que pour un rayon de courbure infini mais nous supposons en première approximation que *localement* les feuillards sont plans même s'il est clair que pour la zone centrale cette approximation est erronée.

L'ensemble de ces remarques nous conduit à élaborer deux stratégies pour modéliser le monolithe, illustrées par la figure IV.11.

La voie 1, celle de l'**homogénéisation totale**, présente l'avantage de ne considérer qu'un seul matériau homogène équivalent. Les caractéristiques de ce matériau peuvent soit résulter d'une "moyenne" des caractéristiques des deux configurations, soit résulter de l'identification des propriétés d'un V.E.R contenant un certain nombre de cellules disposées de manière arbitraire. Il est par contre clair que la localisation sera problématique. Cette approche n'est donc intéressante que si l'on s'en tient à des calculs de structure comparatifs.

La voie 2, celle de l'**homogénéisation partielle**, consiste à considérer deux matériaux homogénéisés distincts. Dans ce cas, le calcul de structure impose de connaître la distribution macroscopique de ces deux phases et de l'intégrer dans le maillage de la pièce. Cette difficulté franchie, la localisation est simple car chaque phase est décrite de manière précise et unique.

Afin de pouvoir choisir entre les deux approches, il est nécessaire d'étudier le comportement mécanique local des deux configurations extrêmes afin de quantifier la différence entre leurs propriétés mécaniques et évaluer la sensibilité de cette différence aux écarts à l'idéalité (brasure, courbures) que l'on peut observer sur tout monolithe brasé du commerce.

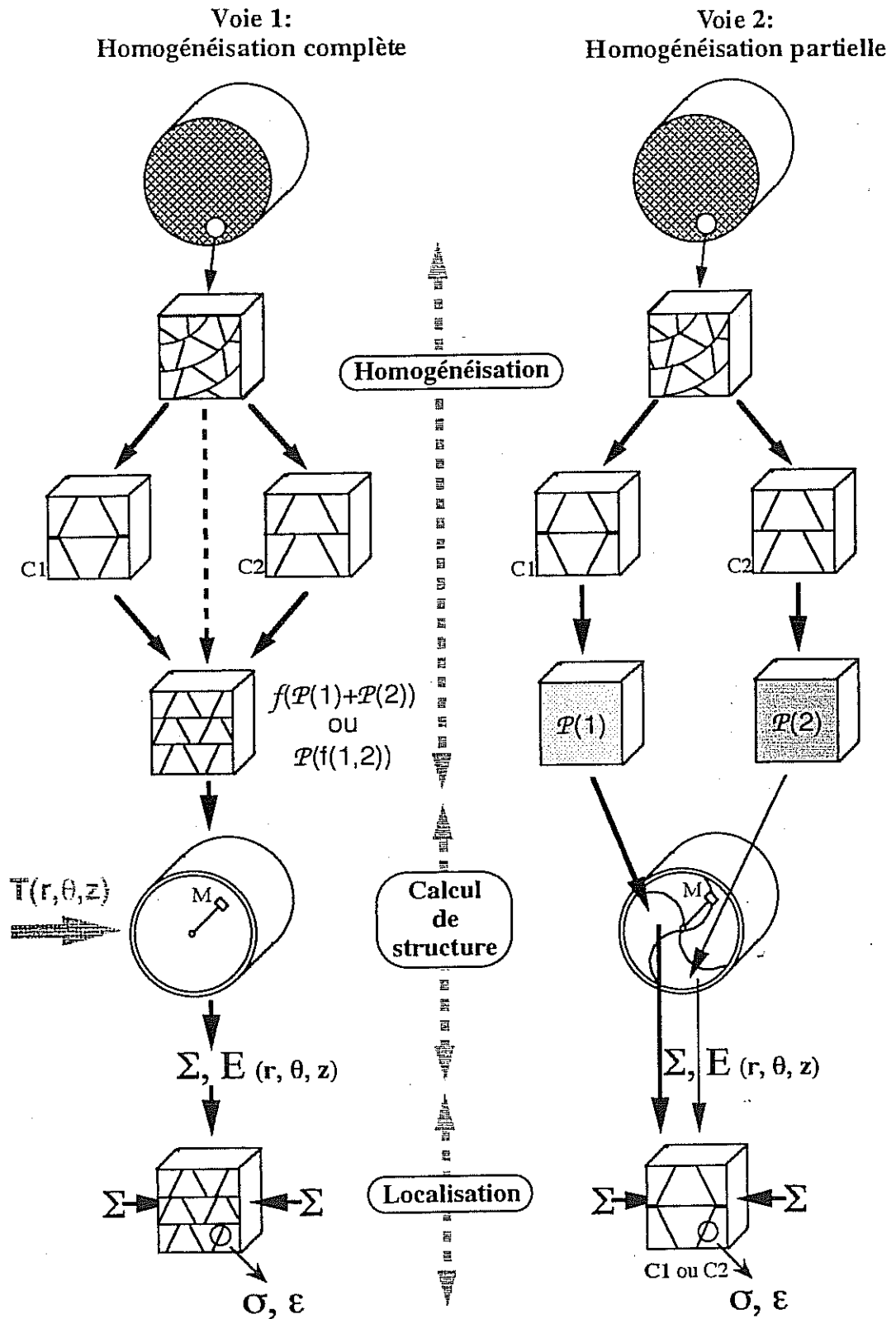


Fig. V.11 Stratégies de résolution du problème thermomécanique

V.1.3 Monolithe étudié

Le monolithe métallique spirale le plus classiquement utilisé comme support de catalyseur principal a une densité de cellules de 400 cpsi. C'est un tel monolithe que nous avons entrepris de modéliser.

V.1.3.1 Cellules idéales

La géométrie exacte des cellules considérée est présentée ci-contre (figure V.12-a) cependant une étude préliminaire réalisée en 1990 faisait intervenir une géométrie légèrement différente (figure V.12-b), en particulier pour ce qui concerne l'épaisseur de feuillard qui était alors de 50 μ m, contre 45 μ m aujourd'hui.

Ces cellules présentent un rapport L/e proche de 2, caractérisant des cellules plutôt "carrées". Le choix de cette géométrie est antérieur à l'étude et est lié au procédé d'enduction.

Nous avons vu que dans le cas du monolithe métallique spirale les ondes pouvaient se superposer de deux manières extrêmes, définissant deux configurations que nous allons étudier un peu plus en détail.

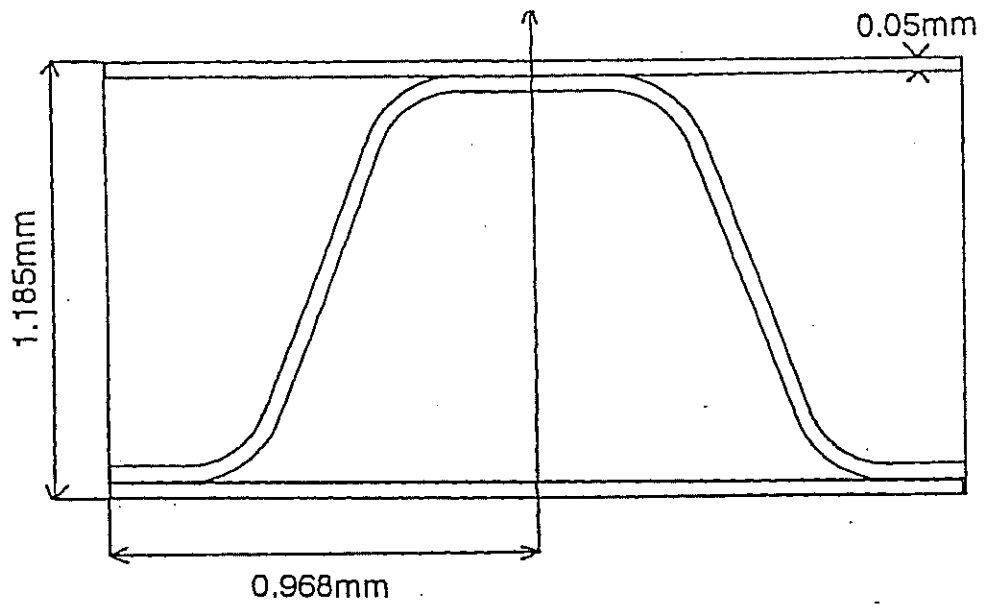
Les deux configurations

L'étude spécifique de chacune des deux configurations nous conduit à chercher la maille élémentaire qui les représente ainsi que son degré de symétrie afin de simplifier au maximum les calculs. De ce point de vue, les deux structures sont différentes.

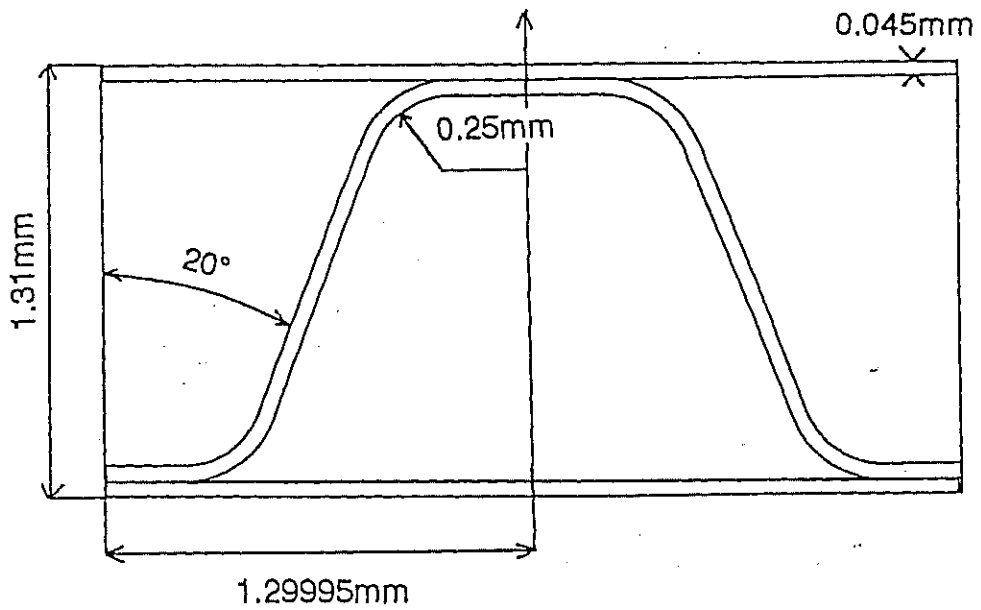
- La **configuration 1** (figure V.13-a) présente une maille élémentaire contenant 4 cellules. Cette maille possède par ailleurs 3 plans de symétrie matérielle ce qui permet d'une part de valider l'hypothèse d'orthotropie pour décrire le comportement (élastique ou plastique) de l'élément de volume homogénéisé, d'autre part de n'avoir à mailler que le quart de la structure pour une étude numérique..

- La **configuration 2** (figure V.13-b) présente une maille élémentaire contenant seulement 2 cellules et ne possède que 2 plans de symétrie matérielle, Oxy et Oyz. Si l'on considère par contre une pseudo-maille de 4 cellules par analogie avec la configuration 1, on peut faire l'hypothèse d'orthotropie à condition de se suffire d'une symétrie mécanique par rapport au plan Oxz, et non plus une symétrie matérielle. Il en résulte le paradoxe suivant : Les éléments de volume homogénéisés de la configuration 2 sont "polarisés" et l'on ne peut les assembler n'importe comment!

Ceci ne posera pas de problème pour le calcul d'un monolithe complet mais lors de l'étude numérique nous serons amenés à adopter des conditions aux limites non symétriques par rapport à Oxz pour simuler le comportement réel de la structure.



-a-



-b-

Fig.V.12 Géométries de cellules.

-a- Etude préliminaire

-b- Géométrie récente.

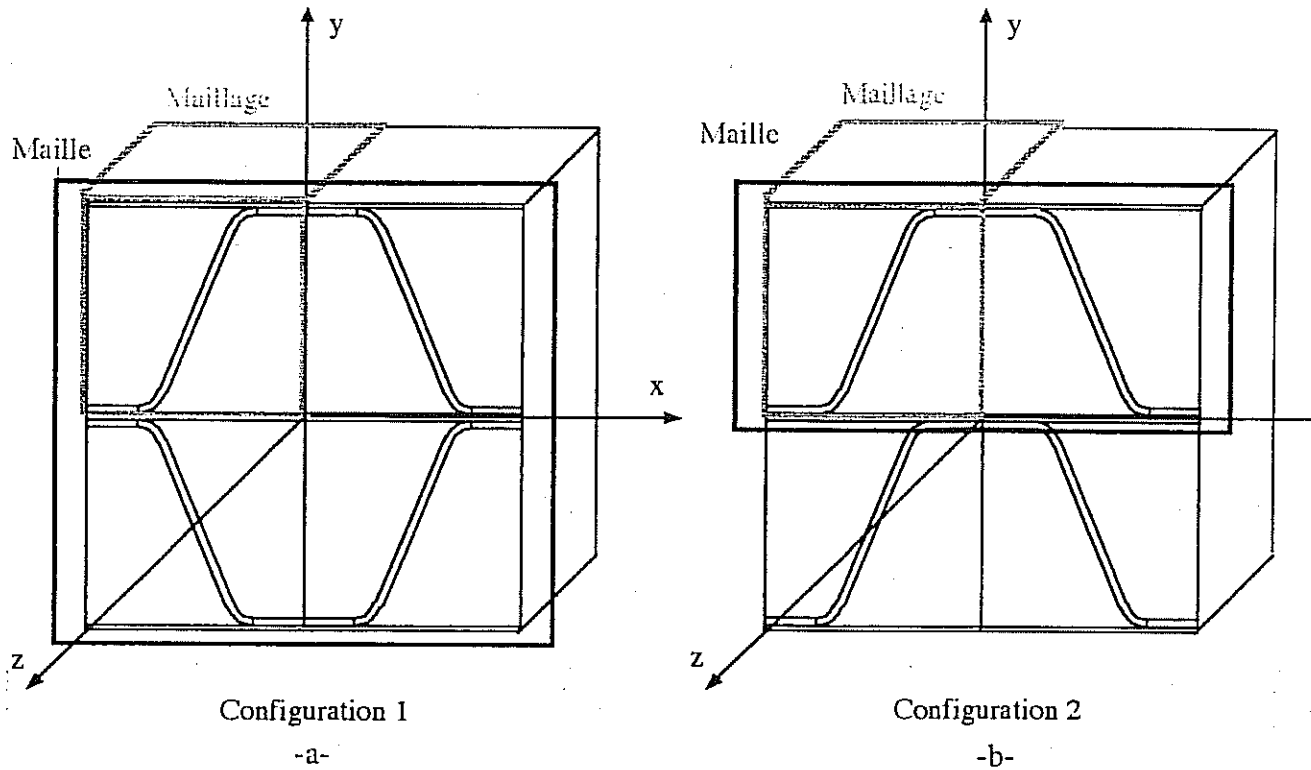


Fig. V.13 La maille de la configuration 1 (a) possède trois plans de symétrie matérielle : Elle est orthotrope. La maille de la configuration 2 (b) possède trois plans de symétrie mécanique mais pas matérielle. Il faut donc considérer la pseudomaille à 2 cellules de (b). Dans les deux cas un quart de la maille suffit pour caractériser géométriquement la structure mais les conditions aux limites seront différentes.

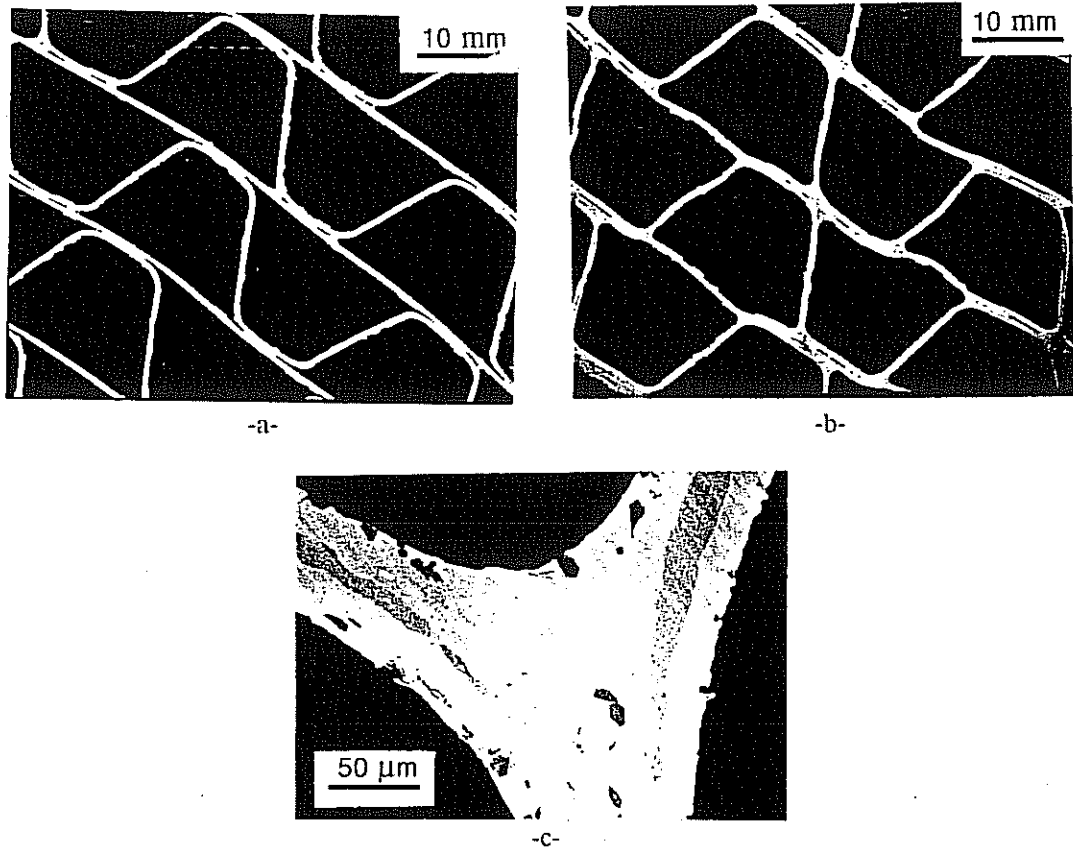


Fig. V.14 Défauts réels dans la structure : Excès de brasure conduisant à une surépaisseur sur le feuillard, congé de brasure, courbures initiales. En a) nous avons un faible excès de brasure, en b) un fort excès. La figure c) montre en gros plan la zone d'accumulation de brasure et ainsi la géométrie du joint brasé.

V.1.3.2 Cellules réelles

Une observation à la loupe binoculaire montre que des écarts par rapport aux géométries idéales décrites précédemment sont fréquents, d'une part en raison des déformations permanentes subies par la structure et de la variation du rayon de courbure, d'autre part à cause des diversités morphologiques que présentent les zones de liaison (zones brasées).

(a) Déformée initiale

La représentation des cellules que nous avons adoptée néglige implicitement la courbure consécutive à l'enroulement. Par ailleurs, on peut souvent observer des *déformations initiales* après brasage (première mise en chauffe sévère de la structure, retraits associés au brasage). Nous essaierons de voir comment cette courbure initiale peut influencer sur le comportement des cellules.

Un intérêt supplémentaire à introduire une courbure initiale est de pouvoir simuler un flambement élastique ou plastique, à condition de travailler en grandes déformations.

(b) Zones de contact

La zone de contact revêt une importance particulière car de sa tenue dépend l'intégrité de la pièce et c'est pourquoi dans l'étude du comportement mécanique de la structure nous nous intéresserons préférentiellement à l'état de contraintes local dans cette zone.

Néanmoins, dans le cas de la géométrie idéale qui suppose que la liaison entre lisse et ondulé est complète, (cela étant favorisé par la forme trapézoïdale des cellules ROSI contre une forme sinusoïdale pour les ondulés EMITEC), la jonction lisse ondulé devient une singularité analogue à une fissure. Le calcul va donc surestimer les contraintes réelles tout en fournissant des résultats dépendant de la finesse du maillage. Dans la majorité des cas, le ménisque de brasure élimine cet effet d'entaille. Par ailleurs, pour des quantités importantes de brasure on peut rigidifier de manière significative la structure. On peut alors s'intéresser à l'effet des congés de brasure que l'on caractérisera par leur rayon r .

La présence du wash-coat n'a pas été prise en compte du fait de ses très faibles caractéristiques mécaniques.

V.2 ETUDE NUMÉRIQUE DU COMPORTEMENT ÉLASTIQUE LOCAL

Nous allons commencer avec l'étude de l'élasticité linéaire des deux structures périodiques définies précédemment dans le cadre formel de l'élasticité linéaire orthotrope en petites déformations. Nous examinerons par la suite les causes de non-linéarité élastique et fournirons quelques résultats quantitatifs.

Cette étude numérique doit fournir les éléments nécessaires à la compréhension des essais mécaniques présentés à la fin de ce chapitre.

Le traitement de matériaux orthotropes est possible avec le code de calcul Zebulon. La suite immédiate de l'étude consiste donc à déterminer les coefficients d'orthotropie du V.E.R en simulant des essais mécaniques tels que tractions et cisaillements.

V.2.1 Méthode d'identification

(a) Equations générales

En élasticité linéaire, on écrit de manière générale $\sigma = \underline{c} \varepsilon$ ou $\varepsilon = \underline{s} \sigma$ où \underline{c} et \underline{s} sont des tenseurs du quatrième ordre. On peut néanmoins écrire ces relations sous forme matricielle, en utilisant un artifice de notation (notation de Voigt).

Dans le cas d'un matériau orthotrope, le comportement en élasticité va être défini par 9 coefficients indépendants regroupés dans la matrice des raideurs C :

$$\begin{bmatrix} \Sigma_1 \\ \Sigma_2 \\ \Sigma_3 \\ \Sigma_4 \\ \Sigma_5 \\ \Sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \\ E_4 \\ E_5 \\ E_6 \end{bmatrix} \quad (V.3)$$

Les notations sont les suivantes: $C_{IJ} = c_{ijkl}$

I ou J	1	2	3	4	5	6
i, j ou k, l	11	22	33	23	31	12

On peut noter que $\Sigma_I = \sigma_{ij}$ mais E_I diffère de ε_{ij} (voir annexe V.A). On a $E_I = \varepsilon_{ij}$ pour $I=1, 2, 3$, et $E_I = 2\varepsilon_{ij} = \gamma_{ij}$ pour $I=4, 5, 6$.

C_{44} , C_{55} , C_{66} sont alors les modules de cisaillement, les autres coefficients étant des combinaisons des modules d'Young et des coefficients de Poisson du matériau (voir annexe V.A).

Travailler sur la matrice des complaisances S est plus parlant (voir annexe V.A), car on peut attribuer aux coefficients S_{IJ} un sens physique. Néanmoins, nous avons originellement adopté une approche en raideurs par cohérence avec le formalisme de Zebulon

On peut noter que dans le cas orthotrope il n'y a pas de couplage entre les cisaillements et les autres termes du tenseur de déformation, ce qui permet de traiter séparément les deux groupes de coefficients.

(b) Identification des coefficients C_{IJ} , $I=1, 2, 3$.

Les équations générales s'écrivent :

$$\begin{cases} \Sigma_{11} = C_{11}E_{11} + C_{12}E_{22} + C_{13}E_{33} \\ \Sigma_{22} = C_{12}E_{11} + C_{22}E_{22} + C_{23}E_{33} \\ \Sigma_{33} = C_{13}E_{11} + C_{23}E_{22} + C_{33}E_{33} \end{cases}$$

L'identification de la matrice des raideurs C est liée à des simulations d'**extensions simples**, celle de la matrice des souplesses S à des simulations de **tractions simples**.

En théorie l'approche est équivalente car les matrices C et S sont inverses. Néanmoins, comme la précision des calculs est limitée par la finesse du maillage, on peut observer certains désaccords après inversion. Intéressons nous au cas des raideurs.

L'identification se fait par des simulations d'**extensions simples**. En effet, en annulant toutes les déformations sauf une, on peut identifier trois coefficients C_{IJ} par simulation. Trois simulations suffisent donc pour identifier les coefficients d'orthotropie du matériau homogène équivalent.

Comme il est possible d'annuler E_{33} en effectuant l'hypothèse de déformations planes (D.P), seule la caractérisation de C_{33} , C_{23} et C_{13} nécessite un calcul *tridimensionnel*, la caractérisation des quatre autres coefficients étant effectuée par des calculs *bidimensionnels*.

(c) Identification des coefficients C_{IJ} , $I= 4, 5, 6$.

L'identification de C_{66} (c_{1212}) nécessite un calcul 2D, alors que celle de C_{55} et C_{44} nécessitent des calculs 3D. Néanmoins, ces deux derniers coefficients diffèrent suffisamment peu pour que l'on se contente d'un seul calcul.

(d) Remarque

Dans le formalisme classique de l'homogénéisation, on exprime la contrainte macroscopique Σ exercée sur le V.E.R. homogénéisé comme la moyenne volumique de la contrainte microscopique. Il en est de même pour E , déformation macroscopique.

Il faut cependant veiller à faire une moyenne sur tout le volume du V.E.R, vide compris! Ainsi, la moyenne de la contrainte au sens de l'homogénéisation est différente de la moyenne sur le volume occupé effectivement par la matière.

Nous avons ainsi pu comparer notre méthode à une approche plus générale basée sur des calculs de champs moyens (Baxevanakis 1994). Notre méthode s'est révélée plus précise car beaucoup moins sensible à la finesse du maillage. Cela est lié à l'existence de singularités de contrainte (jonction lisse-ondulé), qui faussent le calcul de la contrainte moyenne.

V.2.2 Etude préliminaire

Cette étude a été réalisée sur une géométrie légèrement différente de la géométrie actuelle (figure V.12-a). Par ailleurs, nombre d'hypothèses simplificatrices ont été adoptées, comme la restriction à l'élasticité linéaire et la prise en compte d'une géométrie idéale.

Ainsi, nous n'avons pas distingué la traction de la compression car les calculs ont été réalisés en HPP (Hypothèse des petites perturbations), donc sans effet du changement de géométrie. D'autre part, nous avons ignoré la possibilité de contact entre tôles dans le cas d'une compression (ce qui serait une source de non-linéarité).

Les conditions aux limites imposées seront précisées au cours de l'étude spécifique de chacune des configurations. Les unités sont normalisées : millimètres / Newtons / MegaPascals. Par ailleurs, l'épaisseur d'un élément 2D est 1 unité donc 1mm.

V.2.2.1 Etude de la configuration 1

(a) Identification des coefficients C_{IJ} , $I=1, 2, 3$

On peut se limiter pour des raisons de symétrie de la structure et du chargement au quart de la cellule élémentaire, caractérisée par sa largeur L et sa hauteur e .

Par ailleurs, on impose à cette dernière de se déformer de manière homogène: **une face plane reste donc plane**. Ces conditions aux limites sont cohérentes avec la symétrie du problème (figure V.15).

(i) Extension suivant 1

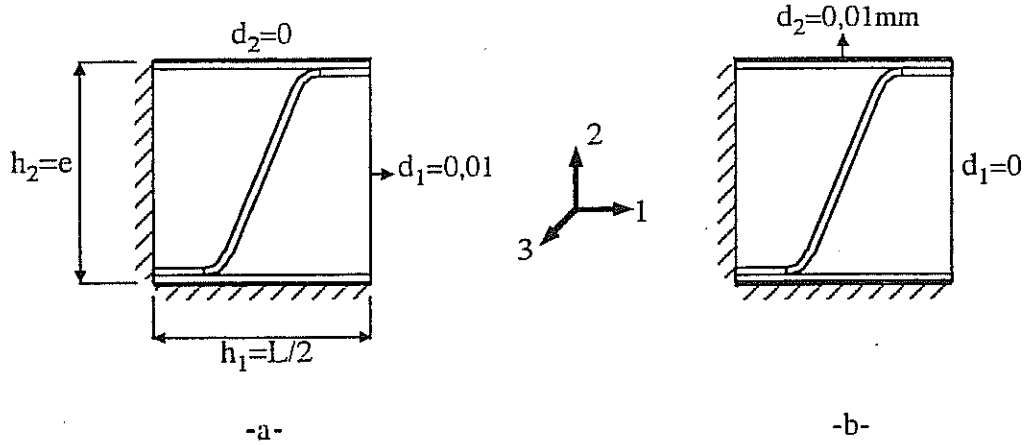


Fig. V.15 Conditions aux limites pour la configuration 1. Extension suivant 1 (a), suivant 2 (b).

On impose:

- $E_2=0$ (déplacement nul pour les côtés gauche et droit)
- $E_3=0$ (déformations planes),

et le déplacement dans la direction 1: $u_1=0.01$ mm. On a alors :

- $E_1=u_1/L$.

Les équations (V.3) se simplifient en :

$$\begin{cases} \Sigma_{11} = C_{11}E_{11} \\ \Sigma_{22} = C_{12}E_{11} \\ \Sigma_{33} = C_{13}E_{11} \end{cases}$$

On obtient grâce au calcul des contraintes normales moyennes sur chaque face de l'élément homogène équivalent les contraintes "macro" Σ_{11} et Σ_{22} d'où:

$$C_{11} = 11\,480$$

$$C_{12} = 235$$

On peut effectuer une vérification partielle du bien fondé de la méthode par le calcul de l'énergie élastique. En effet le principe de macro homogénéité de Hill indique que l'énergie élastique "micro" $W = 1/2 \int \sigma : \epsilon \, dV$ est égale à $W = 1/2 \int \Sigma : E \, dV$. Dans ce cas on a $W = 1/2 C_{11}(E_{11}^2)V$.

On retrouve bien le même résultat pour C_{11} . Cette vérification ne permet toutefois pas d'estimer l'erreur due à la finesse du maillage.

(ii) Extension suivant 2

On obtient de la même manière:

$$C_{22} = 2250$$

$$C_{12} = 235$$

Le résultat précédent est confirmé: le coefficient C_{12} est bien le même, et la valeur de l'énergie élastique cohérente avec la valeur de C_{22} .

(iii) Extension suivant 3

Il a fallu réaliser une simulation en 3 dimensions; le maillage 3D est obtenu par extension du maillage 2D. Il est nécessaire de conserver le même découpage que dans le calcul 2D pour avoir une précision du même ordre. Par ailleurs, il suffit de ne créer qu'un seul élément 3D par élément 2D lors de l'extension car on impose des conditions aux limites homogènes qui ne créent aucun gradient suivant la direction axiale.

On impose $E_{11}=0$, $E_{22}=0$ et $d_3=0.001$ mm

Les équations deviennent alors:

$$\begin{cases} \Sigma_{11} = C_{13}E_{33} \\ \Sigma_{22} = C_{23}E_{33} \\ \Sigma_{33} = C_{33}E_{33} \end{cases}$$

On obtient par l'option charge les contraintes Σ_{11} , Σ_{22} et Σ_{33} , et E_{33} par u_3/h_3 d'où, en MPa :

$$C_{13} = 3508$$

$$C_{23} = 712$$

$$C_{33} = 25\,550$$

On peut vérifier la vraisemblance de la valeur calculée pour C_{33} de la manière suivante : C_{33} ne doit pas être trop différent du module d'Young dans la direction 3 qui, lui, se calcule très facilement; il vaut le module du métal (200 000 MPa) multiplié par le rapport des sections de l'ondulé et du rectangle d'aire $e.L$.

On trouve alors $C_{33} = 24\,280$ MPa ce qui corrobore le résultat précédent.

(b) Identification des coefficients C_{IJ} , $I=4, 5, 6$.

(i) Cisaillement dans le plan des cellules

La structure allant être sollicitée a priori de manière axisymétrique, il n'y aura pas de cisaillements 1-2. Nous avons néanmoins identifié C_{66} ($= c_{1212}$) au cas où l'on effectuerait des calculs non-axisymétriques.

Bien qu'en toute rigueur il faille considérer non plus le maillage initial mais 2 mailles puisque le contact entre tôles est quasiment inévitable, nous avons négligé ce problème en effectuant les calculs en HPP, c'est à dire sans tenir compte du changement de géométrie. On écrit $\tau = C_{66} \cdot \gamma$ puis, de manière analogue aux calculs précédents, on calcule la contrainte tangentielle moyenne associée au cisaillement simple γ :

$$C_{66} = 210 \text{ MPa}$$

(ii) Cisaillements hors du plan des cellules

Intéressons nous au cisaillement 2-3 pour lequel s'impose un calcul 3D. L'obstacle principal réside dans la définition des bonnes conditions aux limites car le code de calcul ne permet pas de conserver planes des faces qui ne se déplacent pas suivant un des axes de coordonnées.

Comment donc obtenir dans une éprouvette parallélépipédique un état de cisaillement pur? La solution consiste alors à imposer un cisaillement γ_{23} en maintenant par ailleurs les faces planes. Nous avons étudié un parallélépipède allongé (élancement 15) et dépouillé au centre de la structure pour nous s'affranchir des effets de bord.

On obtient bien un état de cisaillement pur dans le corps de la poutre (σ_{12} constant).

Cisaillement 23 On impose les mêmes conditions aux limites à une poutre formée de l'extension du maillage habituel par translation. L'élancement de cette poutre vaut 15, le dépouillement s'effectuant au centre de la structure.

On impose une force sur un ensemble de noeuds de la face supérieure que nous avons rendu rigide, donc une contrainte $\Sigma_{23} = F/S$.

On tire du déplacement u_3 de cette face le cisaillement géométrique $\gamma_{23} = u_3/h_2$

Cisaillement 13 Nous n'avons pas déterminé c_{1313} car pour les types de chargement qui nous intéressent (indépendants en θ) il n'intervient pas. Nous savons tout de même qu'il doit être du même ordre de grandeur, sans doute un peu plus élevé que c_{2323} .

Le tableau V.1 résume les résultats numériques concernant la configuration 1 (disposition des cellules en opposition de phase). Les valeurs des complaisances S_{IJ} sont obtenues par inversion de la matrice des raideurs:

	$C_{IJ}(\text{MPa})$		$10^6.S_{IJ}(\text{MPa}^{-1})$	Analytiquement
C_{11}	11800	S_{11}	88.41	102
C_{22}	2225	S_{22}	453.8	100,2
C_{33}	25550	S_{33}	41.11	41,0
C_{12}	230	S_{12}	-5.3	
C_{13}	3508	S_{13}	-12.0	-12,3
C_{23}	712	S_{23}	-11.91	-12,3
C_{44}	2995	S_{44}	33.4	
C_{55}		S_{55}		
C_{66}	210	S_{66}	476.2	

Tab. V.1 Synthèse du calcul des raideurs de la configuration 1. Le tenseur des souplesses est obtenu par inversion de la matrice des raideurs.

(c) Vérification analytique

Nous allons utiliser les méthodes et certains résultats d'Ashby et Gibson (88) sur les propriétés élastiques des nids d'abeille. Leur approche, basée sur la mécanique des poutres, fournit des résultats exacts pour des treillis hexagonaux réguliers, exacts ou approchés (suivant le type de coefficient) pour des treillis hexagonaux quelconques. Ces résultats ne concernent par ailleurs que les complaisances via le calcul des modules d'Young ou des coefficients de Poisson (Cf Annexe V.A).

La structure représentée par la configuration 1 est assez proche du treillis triangle, étudié par Gulati (1976) : Sollicitée en traction simple suivant ces axes d'orthotropie, les parois ne subissent que des contraintes de traction ou de compression (sauf flambement), ce qui rend la structure particulièrement rigide. En cisaillement 12 (ou en traction à 45°), la structure triangulaire est toujours aussi rigide, alors que la configuration 1, comme la structure carrée d'ailleurs, subit localement des contraintes de flexion, ce qui en diminue la rigidité apparente. On peut voir ceci sur le diagramme polaire présenté dans l'annexe V.A.

Voyons ce que donnent ces calculs analytiques pour notre géométrie de cellule.

Si l'on idéalise la structure en négligeant les congés (figure V.16), on peut calculer les modules d'Young équivalents E_{IJ} , donc les complaisances S_{IJ} .

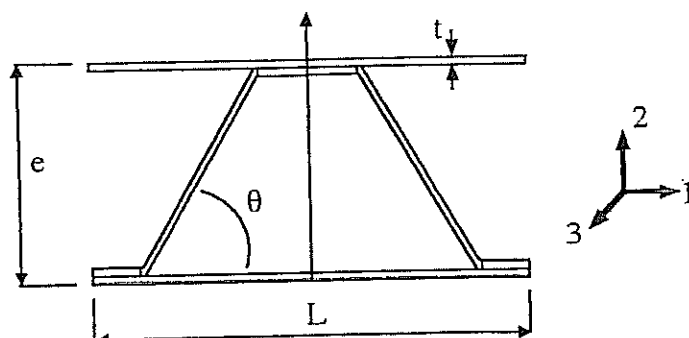


Fig V.16 Schématisation de la cellule métallique.

(i) Calcul de S_{11}

Avec le formalisme de l'annexe V.A on écrit :

$$\frac{E_{11}}{E} = \frac{t}{e} \cdot \frac{1}{0,9} \quad (V.4)$$

(Le coefficient 0.9 vient de la prise en compte des variations d'épaisseur du lisse sur les zones brasées).

On a alors: $E_{11} = 9780 \text{ MPa}$ soit $S_{11} = 102 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ (numériquement 88,41).

La complaisance ainsi calculée est un peu plus élevée que pour la simulation numérique car on ne tient pas compte de la contribution du congé. Par contre, la contribution due à la flexion de l'ondulé est totalement négligeable.

(ii) Calcul de S_{22}

$$\frac{E_{22}}{E} = \frac{t}{L} \cdot \sin(\theta) \quad (V.5) \quad \text{avec } \theta = 75^\circ$$

d'où $E_{22} = 9980 \text{ MPa}$ soit $S_{22} = 100,2 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ (numériquement 453)

La valeur fournie par le calcul analytique est largement inférieure à la valeur obtenue par simulation: en effet, notre calcul ignore la flexion locale du congé de raccordement, qui est donc à l'origine de cette différence de raideur.

On voit ainsi que le *raccord lisse-ondulé* peut considérablement assouplir le nid d'abeille dans le sens radial.

(iii) Calcul de S_{33}

$$\frac{E_{33}}{E} = \rho^* \approx \frac{t}{e} \quad (V.6)$$

d'où $E_{33} = 25550 \text{ MPa}$ soit $S_{33} = 41.10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ (numériquement 41,11)

On trouve évidemment la même valeur que par le calcul numérique.

(iv) Calcul de S_{13} et S_{23}

Par définition, on a :

$$\nu_{31} = -\frac{S_{13}}{S_{33}} = -\frac{e_1}{e_3} \text{ or } -\frac{\epsilon_1}{\epsilon_3} = \nu_s = 0,3 \quad (V.7)$$

On en déduit $S_{13} = -0,3.S_{33} = 12,3.10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ (numériquement $12,0.10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$)

Il en est de même pour S_{23} . On trouve là aussi presque la même valeur que par le calcul numérique. On peut constater au passage que cette propriété est générale pour un nid d'abeille constitué d'un matériau homogène : C_{13} et C_{23} sont donc bien liés. Il n'y a alors que 8 coefficients indépendants à identifier. Les écarts obtenus par la méthode numérique sur S_{13} et S_{23} sont dus aux problèmes de maillage.

V.2.2.2 Etude de la configuration 2

La différence principale avec l'étude de la configuration 1 réside dans l'impossibilité d'imposer des conditions aux limites homogènes rigoureuses en déformation. Néanmoins cela ne doit pas se traduire par des incompatibilités de déformations entre cellules.

Ainsi, la définition de la déformation macroscopique pour une cellule va être plus délicate; nous allons la relier au déplacement des zones de contact qui transmettent le chargement, tout en respectant les conditions de périodicité du déplacement, moyennant quoi la méthode de calcul des raideurs restera la même.

Nous allons illustrer (figure V.17).cette difficulté par l'exemple de l'extension suivant la direction 2. Tout comme pour la configuration 1, on impose :

- $E_{11}=0$ (déplacement nul des côtés gauche et droit)
- $E_{33}=0$ en calculant en déformations planes.

On impose par ailleurs aux noeuds de la jonction supérieure de se déplacer de manière uniforme suivant l'axe 2 d'une valeur arbitraire d_2 . La structure est fixée par les noeuds de la jonction inférieure droite.

L'erreur facile à commettre consiste à écrire que le déplacement macroscopique de la cellule est celui que l'on impose, u_2 , et que la déformation associée est alors d_2/L .

En effet, comme on peut le voir sur la figure V.17, une telle déformation ne respecte pas les conditions de périodicité de la structure. Il faut donc écrire $E_2 = (u_2 - u'_2)/h_2$ où u'_2 est le déplacement suivant 2 du côté inférieur gauche.

Par ailleurs, pour des raisons de symétrie, il faut en toute rigueur imposer à toutes les jonctions lisse-ondulé de se déformer de manière homogène (même déplacement suivant la direction 2). Cette condition supplémentaire entraîne néanmoins peu de différences sur les valeurs C_{IJ} identifiées. Passons au calcul des différentes raideurs.

(a) Approche en raideurs

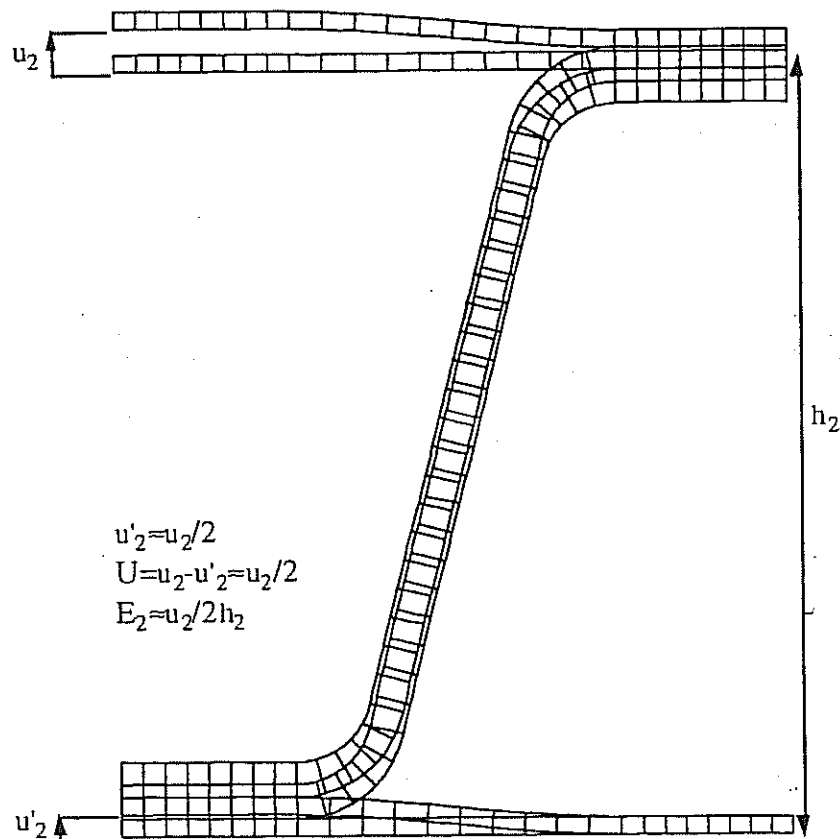


Fig. V.17 Déformée du maillage de la configuration 2 pour une traction suivant 2.

(i) Extension suivant 1

Les conditions aux limites sont délicates à définir: En effet, on ne peut imposer un déplacement vertical nul des bords inférieurs et supérieurs du maillage car on se ramènerait au cas de la configuration 1. Il faut donc laisser une partie des bords libre de se déformer (figure V.18).

Malencontreusement, les déformations des bords inférieurs et supérieurs du maillage sont incompatibles. Il faudra considérer ce calcul avec précaution, surtout pour ce qui concerne la valeur de C_{12} , dont on ne tiendra pas compte. On calcule alors :

$$C_{11} = 10380 \text{ MPa}$$

(ii) Extension suivant 2

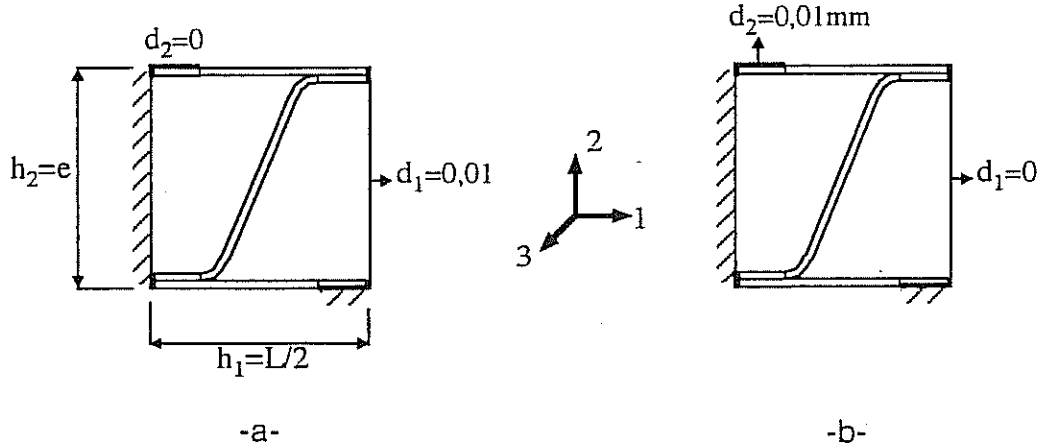


Fig. V.18 Conditions aux limites pour la configuration 1. Extension suivant 1 (a), suivant 2 (b).

Les conditions aux limites sont celles que nous avons énoncées précédemment: Le calcul fournit, en MPa:

$$C_{22} = 30.7$$

$$C_{12} = 16.9$$

Il est notable que la rigidité de la structure dans la direction 2 soit près de **70 fois** inférieure à la valeur pour l'autre configuration (2250).

(iii) Extension suivant 3

Une autre erreur facile à commettre consiste à supposer que les valeurs de C_{33} , C_{13} , C_{23} sont inchangées par rapport au cas de la configuration 1. Il n'en est rien, ce que prouve le calcul en appliquant des conditions aux limites analogues à celles utilisées pour simuler l'extension suivant 1. En fait le rapport C_{13}/C_{23} est proche de C_{11}/C_{22} , paramètre qui reflète l'anisotropie mécanique dans le plan:

On a en effet :

	Conf.2	Conf.1
C_{13}/C_{23}	250	4.6
C_{11}/C_{22}	346	4.9

La confusion naît du fait que les souplesses S_{13} et S_{23} sont égales entre elles, et ce pour les deux configurations. Cela montre combien il est délicat de raisonner sur les raideurs...

Comme on peut ainsi le voir, il est plus que nécessaire de vérifier le calcul numérique des raideurs par celui des souplesses que fort heureusement l'on peut estimer par des calculs analytiques simples.

Voici un résumé des résultats concernant la configuration 2 (disposition des cellules en phase). Les complaisances S_{IJ} sont obtenues par inversion de la matrice des raideurs.

$C_{IJ}(\text{MPa})$		$10^6.S_{IJ}(\text{MPa}^{-1})$	
C_{11}	10380	S_{11}	100.92
C_{22}	30	S_{22}	33360
C_{33}	25318	S_{33}	41.35
C_{12}	17	S_{12}	-50.8
C_{13}	3429	S_{13}	-13.6
C_{23}	14	S_{23}	-11.02
C_{44}	2995	S_{44}	33.4
C_{55}		S_{55}	
C_{66}	210	S_{66}	476.2

Tab. V.2 Calcul des raideurs de la configuration 2. Les souplesses sont obtenues par inversion de la matrice des raideurs

On peut remarquer la différence entre S_{13} et S_{23} qui est due aux imprécisions sur le calcul des raideurs. Cela vient à la fois des erreurs numériques liées à la finesse du maillage et au choix des conditions aux limites. Il est de toutes façons préférable de vérifier ces valeurs par l'approche duale et le calcul analytique.

(b) Approche duale

Dans le cas de la configuration 2 nous avons identifié numériquement les coefficients S_{IJ} en simulant des essais de traction (toutes les contraintes macroscopiques nulles sauf une, celle que l'on impose). Les conditions aux limites imposées sont analogues à celles que nous avons définies pour l'identification des raideurs; on obtient :

On peut constater que les écarts sont significatifs pour S_{12} et dans une moindre mesure S_{13} , S_{23} et S_{11} . Nous préférons ces résultats aux précédents.

$10^6 \cdot S_{II}(\text{MPa}^{-1})$		$C_{II}(\text{MPa})$	
S_{11}	96.2	C_{11}	10815
S_{22}	33360	C_{22}	30
S_{33}	41.12	C_{33}	25265
S_{12}	-32.5	C_{12}	11.7
S_{13}	-12.3	C_{13}	3245
S_{23}	-12.3	C_{23}	12.5
S_{44}	33.4	C_{44}	2995
S_{55}		C_{55}	
S_{66}	476.2	C_{66}	210

Tab. V.3 Approche duale. Calcul des souplesses de la configuration 2. Les raideurs sont obtenues par inversion de la matrice des souplesses.

Tout comme pour l'étude de la conf.1, nous allons comparer les résultats fournis par Zebulon aux calculs analytiques, mais uniquement pour S_{22} car les autres complaisances S_{11} et S_{33} restent inchangées.

Une fois de plus, on idéalise la structure en négligeant les congés et l'on adopte des conditions aux limites adaptées.

• Calcul de S_{22} : Un calcul de flexion de poutres indique que la déflexion du bord inférieur de la cellule vaut:

$$\delta = P \cdot \frac{L^3}{E \cdot t^3} \quad (V.7)$$

Par ailleurs, $P = \sigma \cdot L$, d'où:

$$\frac{E_{22}}{E} = \left(\frac{t}{L} \right)^3 \cdot \frac{L}{e} \quad (V.8)$$

Si l'on tient compte du doublement d'épaisseur dans la zone du contact on obtient alors:

$$E_{22} = 23,45 \cdot f_c = 34 \text{ MPa} \text{ soit } S_{22} = 29410 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1} \text{ (numériquement } 33360 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1})$$

De manière plus générale on peut écrire:

$$\frac{E_{22}}{E} = \left(\frac{t}{L^*}\right)^3 \cdot \left(\frac{L}{e}\right), \quad (V.9)$$

L^* étant la longueur équivalente de tôle lisse d'épaisseur t susceptible de fléchir. Dans notre cas, $L^* \approx 0.9$

La valeur fournie par le calcul analytique est ainsi très proche de la valeur obtenue par simulation: Le module d'Young dans la direction radiale dépend, dans le cas de la direction 2, de la flexion des parois ce qui augure avec l'exposant 3 une grande sensibilité aux variations d'épaisseur de paroi t .

Voici en résumé un tableau comparatif des raideurs et des complaisances pour les deux configurations, en phase (conf.2) et en opposition de phase (conf.1).

$10^6 S_{IJ}(\text{MPa}^{-1})$	CONF.1.	CONF.2.	$C_{IJ}(\text{MPa})$	CONF.1.	CONF.2.
S_{11}	88.41	96.2	C_{11}	11800	10380
S_{22}	453.8	33360	C_{22}	2225	30
S_{33}	41.11	41.12	C_{33}	25550	25318
S_{12}	-5.3	-32.5	C_{12}	230	17
S_{13}	-12.0	-12.3	C_{13}	3508	3429
S_{23}	-11.91	-12.3	C_{23}	712	14
S_{44}	33.4	33.4	C_{44}	2995	2995
S_{55}			C_{55}		
S_{66}	476.2	476.2	C_{66}	210	210

Tab.V.4 Résultats complets (complaisances et raideurs) pour les deux configurations.

On remarque tout de suite l'extrême différence entre les raideurs (ou complaisances) radiales pour les deux configurations :

La configuration 2 est 74 fois plus souple que la configuration 1 pour une géométrie idéale.

Le calcul analytique suggère d'ailleurs que ce rapport évolue en $(t/l)^{1/2}$. Cette différence seule justifie la partition microstructurale que nous avons adoptée dans l'étude des monolithes métalliques spirale. Par ailleurs, l'anisotropie dans le plan des cellules est très élevée dans le cas de la configuration 2, ce qui exclut d'approximer son comportement par l'hypothèse d'isotropie transverse. Pour la configuration 1, le rapport d'anisotropie est beaucoup plus faible.

Enfin cette comparaison met une fois de plus en évidence l'intérêt de travailler avec les complaisances; en effet, lors du passage conf.1- conf.2, seules 2 valeurs changent alors que pour les raideurs, 3 valeurs sont modifiées. De plus, il est possible de valider les calculs numériques par des

calculs analytiques simples qui permettent non seulement d'avoir une bonne (parfois excellente) estimation des complaisances, mais aussi de prévoir semi quantitativement l'évolution de ces dernières pour certaines variations géométriques. C'est l'effet de ces variations que nous avons voulu étudier plus en détail dans l'étude numérique qui suit.

V.2.2 Influence des écarts à l'idéalité

Comme nous l'avons expliqué au cours de l'introduction de ce chapitre, l'observation d'un monolithe métallique spirale révèle de nombreux écarts à l'idéalité. Nous allons commencer par l'influence de la variation d'épaisseur t du feuillard sur le comportement mécanique de la structure.

V.2.2.1 Variation d'épaisseur

Bien qu' a priori ce soit là un *paramètre de fabrication* et non un *défaut* proprement dit, on peut observer sur certains monolithes brasés des surépaisseurs locales importantes (on peut ainsi doubler l'épaisseur apparente du feuillard). Comme les calculs analytiques présentés antérieurement suggèrent une forte influence des variations de t sur le coefficient S_{22} de la configuration 2, c'est par celui là que nous allons commencer.

(a) Evolution de S_{22}

Nous avons modifié la géométrie du maillage en fonction des différentes épaisseurs choisies en gardant les mêmes dimensions extérieures : e et L sont donc inchangées. Par conséquent , en faisant varier t , on fait varier l'élancement (t/L). Les conditions aux limites appliquées sont les mêmes que pour l'étude précédente.

Voici les résultats obtenus pour S_{22} :

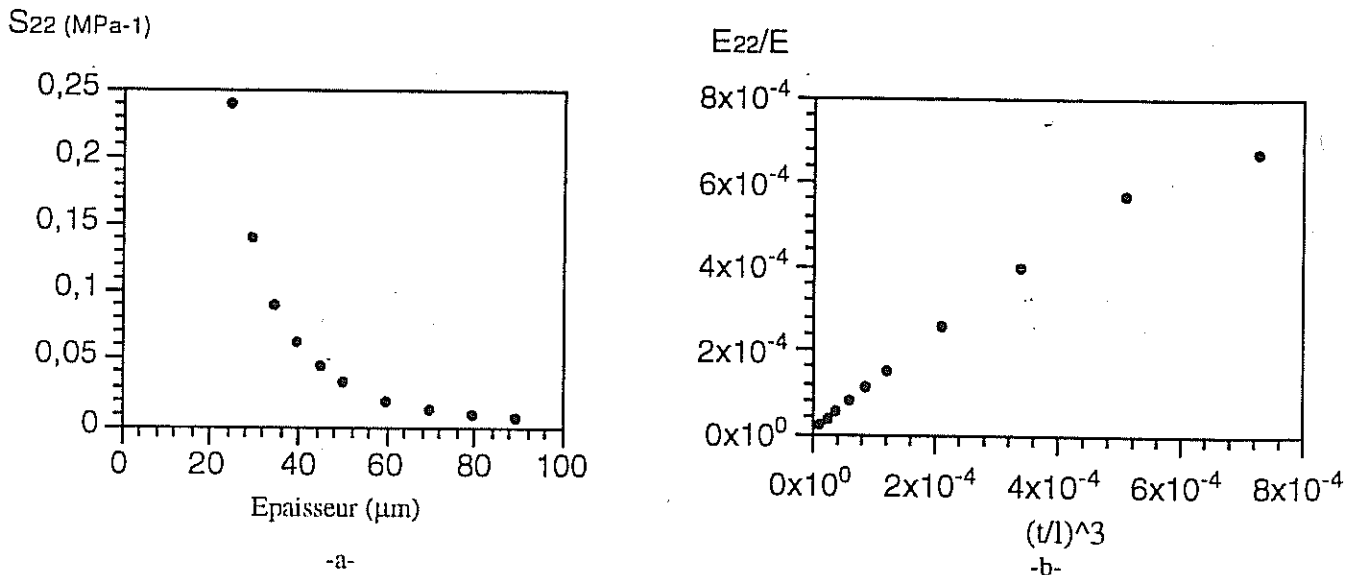


Fig.V.19 Evolution de S_{22} en fonction de l'épaisseur du feuillard (a) et évolution du module d'Young normalisé suivant 2 en fonction de $(t/l)^3$ (b).

On peut remarquer que, jusqu'à une épaisseur importante correspondant à un élancement d'environ 10%, S_{22} présente une dépendance cubique vis à vis de (t/l) . Par conséquent, un doublement de l'épaisseur diminue la souplesse de la structure de presque un ordre de grandeur. Quantitativement, si l'on approxime la courbe représentative de la fonction:

$$\frac{E_{22}}{E} = f\left(\frac{t}{l}\right)^3 \quad (V.10)$$

par une droite, on obtient :

$$\frac{E_{22}}{E} = \left(\frac{t}{l}\right)^3 \cdot 1,109 + 9,48 \cdot 10^{-6}$$

En comparant avec la relation :

$$\frac{E_{22}}{E} = \left(\frac{t}{L^*}\right)^3 \cdot \left(\frac{L}{e}\right),$$

on en déduit $L^* = 0.92$, valeur tout à fait plausible correspondant à la longueur de tôle lisse susceptible de fléchir.

(b) Evolution de S_{12}

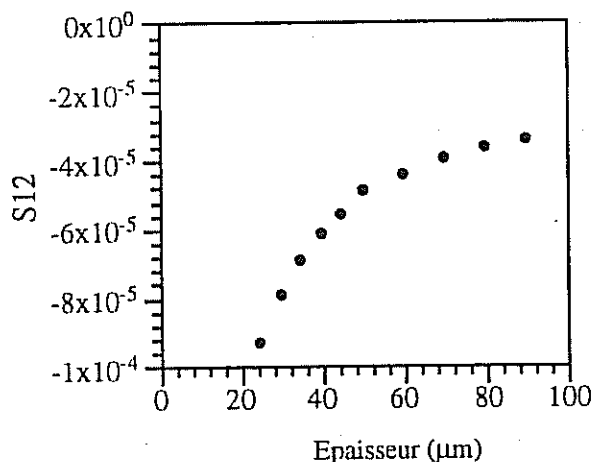


Fig. V.20 Evolution de S_{12} en fonction de l'épaisseur du feuillard en hypothèse de petites déformations.

L'évolution de S_{12} (figure V.21) ne suit pas une loi simple comme S_{22} , puisqu'un lissage logarithmique fournit un exposant 0,7.

(c) Géométrie actuelle

Avant d'aborder l'influence des autres défauts, voici les coefficients C_{IJ} et S_{IJ} de la nouvelle géométrie qui correspond à un monolithe 400 cpsi aux parois plus fines : 45 μ m. C'est cette géométrie de cellules qui sera utilisée lors de la partie expérimentale.

$10^6 S_{IJ}(\text{MPa}^{-1})$	CONF.1.	CONF.2.	$C_{IJ}(\text{MPa})$	CONF.1.	CONF.2.
S_{11}	124	112	C_{11}	8385	9274
S_{22}	2355	205500	C_{22}	428	4,87
S_{33}	55,1	55,1	C_{33}	18958	18975
S_{12}	-36,1	-119	C_{12}	147	5,61
S_{13}	-16,5	-16,5	C_{13}	2559	2784
S_{23}	-16,5	-16,5	C_{23}	172,3	3,14
S_{44}	81,6	81,6	C_{44}	1225	1225
S_{55}			C_{55}		
S_{66}	476.2	476.2	C_{66}	163	163

Tab. V.5 Complaisances et raideurs pour la géométrie réactualisée.

Par rapport à la géométrie antérieure, les différences sont notables; du fait d'un élancement supérieur ($L/t=28,89$ contre 19.36, soit 30% de différence) les raideurs sont plus faibles, et ce pour les deux configurations.

De fait, pour la configuration 2, le coefficient C_{22} est nettement inférieur, dans un rapport 6, alors que la différence d'élancement et de dimensions ne suggérerait qu'un rapport 3,9.

Pour la configuration 1, il y a un facteur 5 de différence pour le coefficient C_{22} également plus élevé que ne le laissait prévoir le calcul analytique. Dans les deux cas, cela est probablement dû aux légères différences de géométrie (la branche centrale du Z qui schématise le maillage est un peu plus inclinée) qui favorisent la déformation de la structure.

Les coefficients C_{11} des deux configurations diminuent d'un facteur analogue à la différence d'élancement entre les deux structures, ce qui est tout à fait normal.

Enfin, on peut vérifier que $S_{13} = 0,3$. S_{33} .

Etudions maintenant l'effet rigidifiant de la brasure.

V.2.2.2 Effet de la brasure

L'apport de matière consécutif au brasage, outre son rôle de consolidation, peut entraîner une modification des propriétés mécaniques des cellules. En ce qui nous concerne, nous nous sommes basés sur nos propres géométries de joints brasés que nous avons schématisées puis caractérisés par un rayon de courbure r (figure V.21-a). Il y a donc disparition de l'effet d'entaille lié à la géométrie idéale mais on ne prend pas en compte la surépaisseur qui peut être observée au niveau des joints brasés ou même sur les feuillets quand il y a excès de brasure.

L'effet de ce paramètre peut être estimé grâce à l'étude de l'effet de la variation d'épaisseur présentée dans le paragraphe précédent.

Effet sur la configuration 1

Les résultats présentés montrent une tendance générale à l'augmentation de la rigidité. Le résultat le plus significatif concerne le coefficient C_{22} qui passe de 428 à près de 7000. Cela justifie les calculs analytiques de poutres:

En effet, si l'on considère une cellule analogue dont l'ondulé serait parfaitement trapézoïdal, c'est à dire sans partie courbe, (figure V.16), on a alors (Ashby, Gibson 89):

$$\frac{E_{22}}{E} = \frac{t}{L} \cdot \sin(\theta)$$

avec $\theta = 70^\circ$, $t = 45\mu\text{m}$ et $l = 1,3 \text{ mm}$, d'où :

$$E_{22} = 6505 \text{ MPa, soit } S_{22} = 1,537 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}.$$

Comme par ailleurs $C_{22} \approx 1/S_{22}$, on obtient une valeur très proche de celle obtenue par le calcul numérique, soit 7000. L'augmentation de C_{11} est plus faible et ne correspond qu'à une augmentation locale de section du lisse au voisinage du joint brasé.

En conséquence un excès de brasure peut considérablement rigidifier (plus d'un ordre de grandeur) dans le sens radial la maille de la configuration 1.

Effet sur la configuration 2

On observe une légère augmentation de C_{11} pour les mêmes raisons que la configuration 1. L'effet sur C_{22} est moins marqué, quoique de même nature. On peut tout de même noter que les quantités de brasure impliquées sont relativement faibles par rapport à celles que l'on peut observer en réalité.

V.2.2.3 Effet de la courbure

La courbure initiale (courbure naturelle ou prédéformation) est quantifiée par un rayon de courbure R (figure V.21-b).

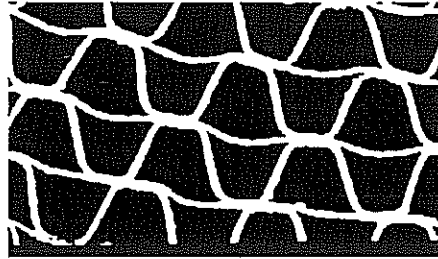


Fig. V.21-a- Zone en opposition de phase sur un monolithe 400cpsi.
On peut remarquer la courbure du feuillard lisse entre les cellules.

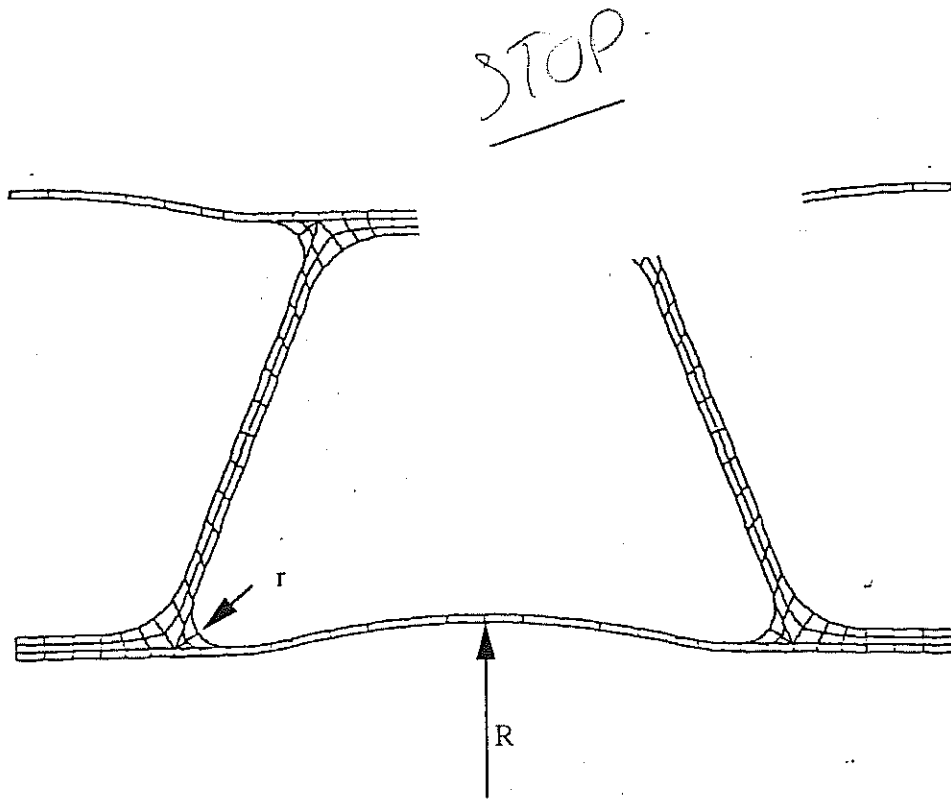


Fig. V.21-b-: Prise en compte du rayon de courbure et de la brasure . Exemple de maillages.
Dans ce cas $R=5\text{mm}$ et $r=0,1\text{mm}$

Le résultat le plus significatif concerne C_{11} qui est divisé par un facteur 2 pour $R=10\text{mm}$. Les autres coefficients n'évoluent pas de manière significative. Il en est de même pour la configuration 2.

Nous avons examiné par ailleurs la non-linéarité que pouvait induire une courbure initiale. Une série de calculs en grandes déformations a montré qu'il existait de fait une non-linéarité géométrique pour le coefficient C_{11} en compression. Les écarts ne sont toutefois pas considérables dans le domaine élastique. Il semble néanmoins clair que pour des charges plus importantes la structure va flamber plastiquement.

V.2.2.4. Effet combiné brasure-courbure

Sur le graphe V.22 on peut observer l'évolution des trois raideurs C_{11} , C_{22} et C_{12} de la configuration 1 pour diverses combinaisons de courbures initiales et de congés de brasure. On remarque que les rapports d'anisotropie (par exemple C_{11}/C_{22}) peuvent être totalement bouleversés.

Ceci souligne d'une part la difficulté de prévoir le comportement mécanique élémentaire des cellules sans une description précise de leur géométrie, écarts à l'idéalité compris; d'autre part, il apparaît de plus en plus nécessaire de comparer ces modèles à l'expérience afin d'encadrer de manière plus réaliste le comportement réel du matériau alvéolaire.

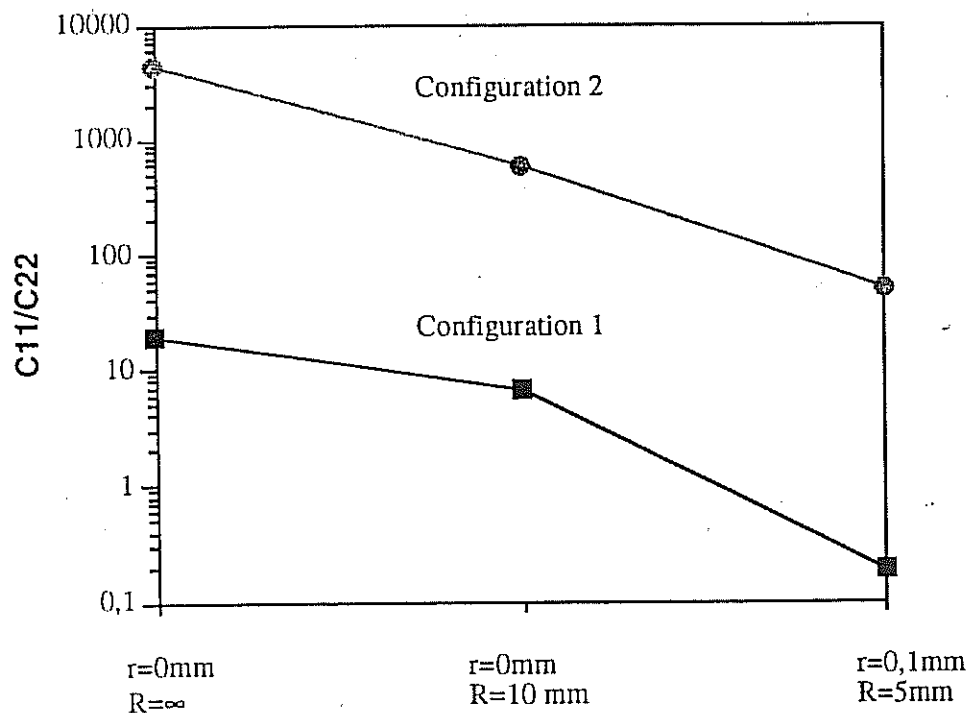


Fig. V.22 Evolution du rapport d'anisotropie avec les défauts réels de la structure.

V.3 ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE LOCAL

Nous allons présenter dans ce chapitre les essais mécaniques effectués sur matériau alvéolaire à la température ambiante afin de valider les calculs des coefficients élastiques orthotropes réalisés précédemment. Nous distinguerons alors deux cas, comme dans l'étude numérique : Les coefficients uniaxiaux et les cisaillements. Ces derniers seront étudiés à part dans le paragraphe V.3.4. Nous finirons avec quelques essais à chaud afin de mettre en évidence la part respective de l'effet matériau et de l'effet structure dans des conditions plus proches des conditions réelles de sollicitation.

Nous allons donc commencer avec les essais uniaxiaux sur les deux configurations, et plus particulièrement avec la conception et la fabrication des éprouvettes correspondantes.

V.3.1 Etude préliminaire

V.3.1.1 Problème de l'identification

Contrairement au calcul numérique pour lequel il est possible d'imposer n'importe quelle condition aux limites, l'expérimentation permet en toute rigueur de n'identifier ni C , ni S , si l'on décide de fixer les têtes d'amarrage. Cela est illustré par la figure V.23 où l'on a comparé les déformées réelles et idéales.

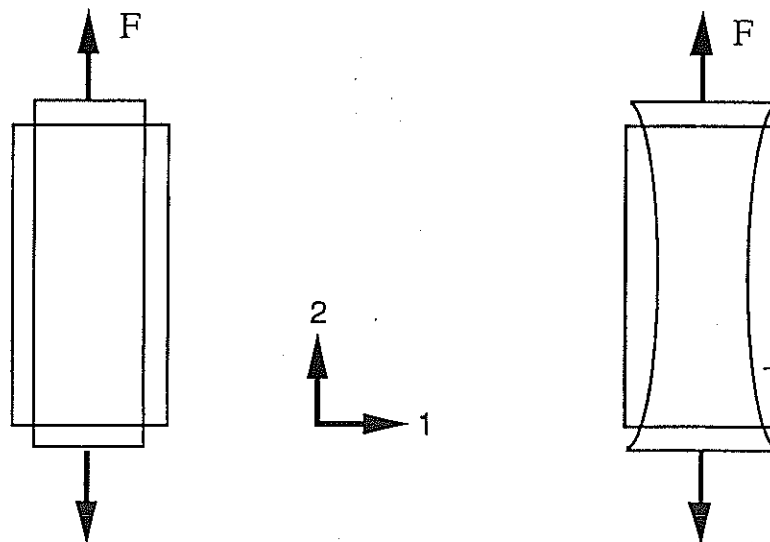


Fig. V.23 Déformées d'une éprouvette parallélépipédique en traction simple suivant la direction 2, idéale (à gauche) et réelle (à droite).

Le méthode la plus réaliste est d'identifier les termes du tenseur des souplesses S , malgré le problème des conditions aux limites au niveau des têtes d'amarrage: En effet, pour être dans les conditions rigoureuses de l'essai de traction, il faudrait permettre à l'éprouvette de se déformer de manière homogène dans le plan des têtes. Trois alternatives sont alors possibles :

i) On peut, à condition de se limiter à des essais de compression simples, adopter des têtes en forme de plateaux puis intercaler entre l'éprouvette et ces dernières un matériau à bas coefficient de frottement afin d'autoriser une déformation homogène. Cette technique a été utilisée avec succès sur le bois (François, Morlier, 93). Toutefois, si l'on veut réaliser des essais de traction ou des essais à chaud, cette technique est inadaptée. Si l'on décide d'amarrer les têtes deux possibilités demeurent :

ii) On peut effectuer une mesure locale de la déformation par extensométrie et de surcroît utiliser des éprouvettes relativement longues pour garantir un état de contrainte homogène sur la base de mesure. Cette méthode présente certains inconvénients:

La premier est qu'il faut pouvoir fixer l'extensomètre sans perturber la mesure ce qui, pour des raisons pratiques, est difficile pour des éprouvettes alvéolaires. D'autre part, on devient extrêmement tributaire de la géométrie locale de l'éprouvette et l'on perd l'effet de moyenne obtenu par la superposition d'un grand nombre de couches. Enfin, des éprouvettes trop longues risqueraient de flamber en compression.

iii) La dernière solution consiste à se contenter de mesures globales, tout en sachant que les conditions en têtes d'amarrage perturbent l'état de contrainte dans l'éprouvette. Il est clair que l'élancement des éprouvettes va jouer un rôle crucial sur la précision des mesures et que son choix résultera d'un compromis précision-résistance au flambement.

De toutes façons il apparaît nécessaire d'estimer l'erreur sur S causée par les conditions expérimentales, ce qui peut être fait à l'aide de simulations numériques.

V.3.1.2 Géométrie des éprouvettes

(a) Symétrie

Elle reflète l'orthotropie du matériau cellulaire : Les éprouvettes sont donc parallélépipédiques.

(b) Critères de dimensionnement

Représentativité

Il faut au minimum une dizaine de périodes (soit 20 cellules) pour pouvoir considérer l'élément de volume choisi comme représentatif. Nous adopterons donc une section de $30 \times 30 \text{ mm}^2$

Précision

L'élancement, donc la hauteur des éprouvettes va dépendre des résultats des calculs de précision. On peut noter qu'outre le problème du flambement, on préférera des éprouvettes courtes pour des raisons de facilité de fabrication.

V.3.1.3. Résultats des simulations

Les éprouvettes étudiées sont parallélépipédiques de hauteur h et de section $30 \times 30 \text{ mm}^2$.

(a) Essais simulés

Les essais simulés sont des tractions suivant les axes 1 et 2 (respectivement tangentiels et radiaux) du matériau.

Nous nous plaçons dans les conditions de l'expérience : Les noeuds des deux faces qui transmettent la charge ne peuvent se déplacer.

Nous affectons au matériau homogénéisé un comportement linéaire élastique orthotrope. Les coefficients des matrices C et S sont ceux de l'étude sur la première géométrie de cellules. Le calcul est exécuté à force imposée en contraintes planes (CP) en deux dimensions, pour des éprouvettes de hauteur 40 et 80 mm. Un calcul en trois dimensions, pour une éprouvette de hauteur 60mm, permettra d'estimer l'erreur due à l'approximation des contraintes planes .

Les coefficients S^* sont identifiés sur éprouvette en calculant les déplacements, donc les déformations équatoriales de l'éprouvette. On compare les S^* avec les S correspondant aux C implantés dans le code, puis on évalue S^*/S :

(b) Résultats

Pour des éprouvettes de hauteur 40 à 80mm, les erreurs obtenues sur S sont faibles ($<1\%$) à la fois pour les calculs en 2D et 3D (approximation CP en 2D satisfaisante) et atteignent des valeurs maximales de 10% pour la conf.2 (souple) suivant l'axe 1 (tangential). Cette erreur est tolérable en raison des diverses sources d'incertitude. On peut noter que les S_{ij}^* sont plus faibles que les S_{ij} .

Config.	Indices II des S_{II}^*	h (mm)	S^*/S (%)
1	11	40	0.2
1	11	80	0.2
1	22	40	0.2
1	22	80	0.2
2	22	40	9.3
2	11	80	5.5
2	11	40	0.3
2	22	80	0.3

Tab. V.7 Calculs 2-D en contraintes planes. Evaluation de l'erreur due aux conditions aux limites réelles.

Config.	Indices IJ des SIJ* calculés	hauteur éprouvette (mm)	S/S (%)
1	11	60	0.1
1	12	60	0.4
1	13	60	1.1
2	11	60	0.1
2	12	60	0.4
2	13	60	0.2

Tab. V.8 Calculs 3-D. Evaluation de l'erreur due aux conditions aux limites réelles.

(c) Problème de la mesure des C_{12} , C_{13} , et C_{23} .

En plus des problèmes de conditions aux limites, il se pose le problème pratique de la mesure des C_{12} , C_{13} , et C_{23} . Dans le calcul d'erreur précédent nous avons considéré des déformations rigoureusement équatoriales. Afin de faciliter la conception du dispositif de mesure, il nous faut estimer l'étendue de la zone où la mesure sera fiable. Nous vérifierons donc que le déplacement des faces reste homogène sur une distance suffisamment grande pour placer un montage. Pour la configuration 1 et une éprouvette haute de 40mm (figure V.23), lors de la traction suivant 1, le déplacement des faces est homogène sur une hauteur minimale de 20 mm et, lors de la traction suivant 2, de 10 mm.

Conclusion

Les éprouvettes de traction à fabriquer sont parallélépipédiques de hauteur 50 à 60 mm et de section 30.30 mm².

V.3.2 Réalisation des éprouvettes

V.3.2.1 Principes de fabrication

(a) Idées générales

Les éprouvettes sont constituées d'un empilement de tôles lisses et ondulées. Elles sont brasées, ce qui nécessite le serrage des feuillards entre deux tôles épaisses. Afin d'assurer cette fonction, des tiges filetées traversent l'ensemble perpendiculairement aux tôles. La quantité d'éprouvettes réalisées à partir d'un bloc est rapidement limitée par :

— La largeur du feuillard (120 mm).

- La taille du bac de brasure: $400 \times 400 \text{ mm}^2$
- Le parallélisme et le serrage des plaques qui sont d'autant plus difficiles à réaliser que la hauteur est grande.

(b) Réalisation des deux configurations

La réalisation des deux types d'empilement est possible moyennant une astuce (fig.V.24): L'ensemble des tôles, lisses et ondulées, est percé par électroérosion. Si l'on empile les feuillets en alternant lisses et ondulés sur des tiges qui servent de guide (en l'occurrence les tiges filetées), on obtient la configuration 2, en phase. Si l'on retourne un feuillet ondulé sur deux, on obtient la configuration 1, en opposition de phase.

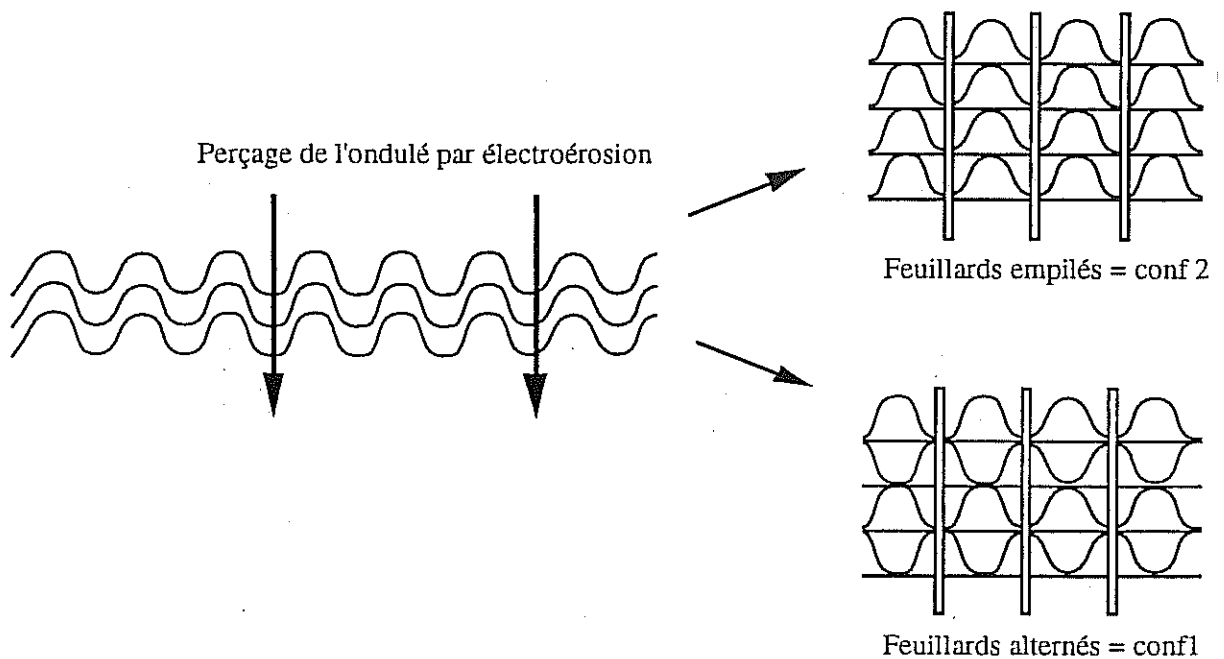


Fig. V.24 Méthode de réalisation des deux types d'éprouvettes, en phase, en opposition de phase.

(c) Problème de l'amarrage

Les plaques épaisses serrant les feuillets seront utilisées dans le cas de l'essai de traction suivant la direction 2 (radiale). Taraudées, elles permettront d'amarrer l'éprouvette au montage. Le matériau choisi pour ces plaques a été, pour des raisons de commodité, l'acier inoxydable austénitique 316L.

Pour les essais de traction ou de compression suivant l'axe 1, les plaques sont à retirer. Comme nous n'allons présenter que les essais effectués suivant l'axe 2, nous ne détaillerons pas le mode opératoire pour les autres essais, qui est assez long et délicat.

A ce stade nous avons souhaité réaliser un prototype afin d'identifier concrètement les problèmes imprévus. Il s'agit d'un empilement en opposition de phase (configuration 1) contenant 8 éprouvettes destinées à être sollicitées suivant l'axe 2, radial (fig. V.25).

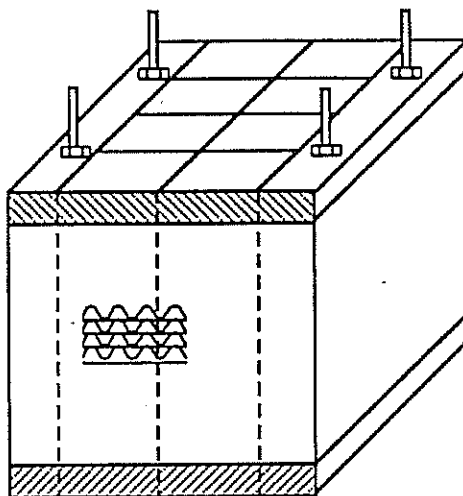


Fig. V.25 Dispositif pour la réalisation d'éprouvettes de configuration déterminée.

V.3.2.2 Réalisation pratique

(a) Expertise du prototype

Le principal problème rencontré a concerné l'alignement des tôles. Afin de faciliter la réalisation des blocs, nous avons limité leur taille à 4 éprouvettes; De plus, nous avons porté à 6 le nombre d'axes de guidage par bloc, pour garantir un bon alignement et une plus grande uniformité du serrage.

Par ailleurs, nous n'avons pas noté de problèmes particuliers liés à la différence de coefficient de dilatation entre FeCrAl et 316L. De fait, si déformation il y a, elle sera plutôt liée à la différence d'inertie thermique entre alvéoles et plaques qui risquent de se refroidir plus lentement après brasage que l'empilement alvéolaire. Il importe donc de limiter la vitesse de refroidissement dans le four de brasage pour limiter les contraintes d'origine thermique.

(b) Mode opératoire de fabrication des éprouvettes

- Usinage des plaques de serrage. (Découpe, perçage, taraudage)
- Perçage des feuillards lisses et ondulés par électroérosion.
- Empilement des feuillards entre les plaques de serrage. L'alignement est effectué à l'aide de tiges.
- Dépôt de la brasure par la méthode du trempé (Les pains d'éprouvettes sont trempés intégralement dans une solution aqueuse chargée de brasure).

- Brasage à haute température dans un four industriel.
- Vérification des tolérances dimensionnelles (orthogonalité des faces).
- Découpe des éprouvettes par électroérosion de manière différente suivant les essais envisagés (cf plans).

On peut constater qu'il s'agit d'un procédé long, fastidieux et également coûteux, en particulier en raison de l'étape de découpe.

V.3.2.3: Eprouvettes réalisées

Le type d'éprouvettes réalisées est fonction des essais mécaniques prévus. Initialement, nous avons prévu des essais de traction et de compression suivant les axes 1 et 2, tangentiels et radiaux. Nous n'avons pas prévu d'essais suivant l'axe 3 car le résultat est facilement prévisible par le calcul. Nous ajoutons à ces essais uniaxiaux des essais de cisaillement qui ont été effectués au LPMTM à l'Université Paris Nord de Villetaneuse en raison de la platine de cisaillement dont ce laboratoire est équipé.

Tous ces essais sont prévus à froid puisque notre objectif est de valider des modèles élastiques. Des essais à chaud sont néanmoins prévus (800°C) mais cela n'entraîne aucune modification dans le mode de fabrication des éprouvettes.

Le nombre d'éprouvettes à réaliser dépend aussi de la représentativité que l'on voudra donner aux résultats. En effet, les sources de dispersion dues au seul mode de fabrication sont nombreuses :

- Quantité de brasure variable selon les pains.
- Imperfections dans l'empilement des feuillards (décalage possible de l'ondulé) avec comme conséquence une imparfaite réalisation des deux configurations.
- Parallélisme des éprouvettes obtenues après brasage.

C'est pourquoi nous essaierons de réaliser un grand nombre de mesures afin de dégager des tendances générales, d'autant plus que l'étude numérique a révélé une grande sensibilité du comportement mécanique des cellules aux défauts réels et en particulier à la brasure.

V.3.3 Essais uniaxiaux

L'étude de l'orthotropie du matériau nécessite la mesure des déformations suivant ses trois directions principales. C'est pourquoi nous avons dû réaliser un montage de mesure adéquat.

V.3.3.1. Dispositif expérimental

Les essais ont été réalisés sur une machine d'essais hydraulique de marque MTS asservie en charge comme en déplacement (fig. V.26).

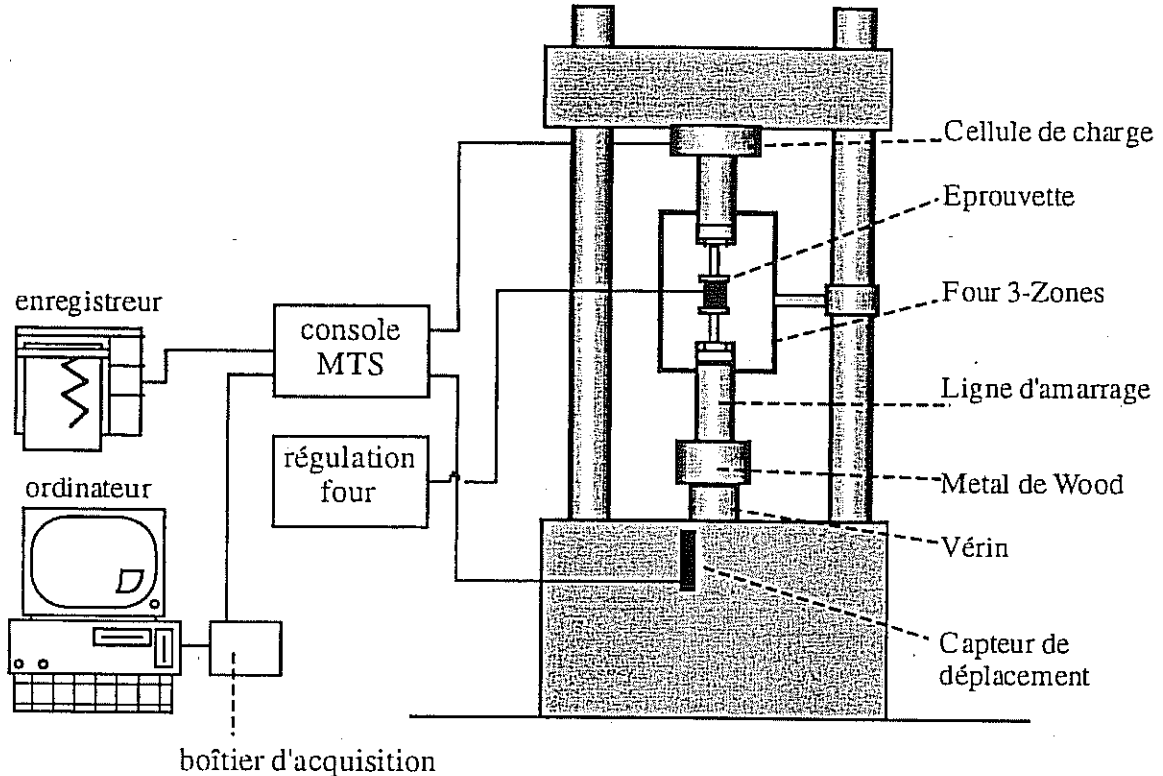


Fig. V.26 Dispositif d'essai pour éprouvettes de structure.

La charge est mesurée par la cellule de force (cellule de 10 tonnes). Différents cartouches permettent de modifier le calibre de mesure.

La mesure de la déformation est plus problématique : Nous allons distinguer la déformation suivant l'axe de sollicitation des déformations équatoriales.

(a) Déformation suivant l'axe de sollicitation

Les déplacements colinéaires à l'axe de sollicitation sont mesurés par un capteur longitudinal inductif (L.V.D.T.) lié au vérin. On mesure donc le déplacement des têtes d'amarrage, donc la déformation globale de l'éprouvette.

Nous avons choisi cette option pour deux raisons : Cette façon de procéder est simple et évite l'utilisation d'un extensomètre dont la fixation sur l'éprouvette serait problématique. De plus, cela accentuerait les contraintes d'encombrement liées à la mesure simultanée des 3 déformations.

La deuxième raison concerne les essais à chaud, pour lesquels la fixation de l'extensomètre serait encore plus problématique à cause de la faible consistance mécanique du FeCrAl à haute température.

Quoiqu'il en soit, il nous faut estimer l'erreur de mesure causée par la déformation des lignes d'amarrage, qui pourrait devenir non négligeable pour les éprouvettes de la configuration 1, rigides.

On écrit ${}^m\delta = {}^mK.F$, ${}^m\delta$ étant le déplacement associé au bâti et aux lignes d'amarrage. K est la complaisance de la machine. En ce qui nous concerne, la seule prise en compte des lignes d'amarrage fournit une valeur de K de $5.10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$.

Par ailleurs, on a :

$$\delta^{ep} = K^{ep}.F = \frac{L^{ep}}{S^{ep}} S_{22} F \quad (V.11)$$

d'où :

$$\delta^{tot} = F \left(\frac{L^{ep}}{S^{ep}} S_{22} + K \right) = F \frac{L^{ep}}{S^{ep}} \left(S_{22} + K \frac{S^{ep}}{L^{ep}} \right) \quad (V.12)$$

Si l'on note S_{22}^* la complaisance expérimentale définie par $S_{22}^* = \delta^{tot} \frac{S^{ep}}{F.L^{ep}}$, on a :

$$S_{22}^* = S_{22} + K \frac{S^{ep}}{L^{ep}} \quad (V.13)$$

soit $S_{22} = S_{22}^* - 6,5.10^{-5}$

L'erreur devient significative ($\approx 10\%$) quand S_{22} est inférieur à 10^{-3} . Nous verrons plus loin que ce n'est pas le cas ($S_{22}^{min} = 1,6710^{-3}$).

(b) Déformations équatoriales

Nous avons utilisés des capteurs longitudinaux de marque MTS. Les bras des extensomètres ont été prolongés afin de pouvoir les monter et mesurer simultanément les déplacements sur deux faces orthogonales. Après une définition en commun du cahier des charges, R. Locicero a réalisé les plans des pièces d'adaptation (figure V.27).

Les bras des capteurs sont posés sur les faces de l'éprouvette en son plan équatorial. A l'aide de palpeurs fixés aux rallonges ils s'appuient sur des pions métalliques collés sur l'éprouvette. Un système de ressorts permet de pincer l'extensomètre sur l'éprouvette et, afin de réduire la tension de serrage, un système de contrepoids équilibre chacun des capteurs.

(c) Calculs d'erreur

Examinons le cas de l'essai de traction suivant la direction 2 et plus particulièrement l'erreur sur la mesure de S_{22} . On a :

$$\frac{F}{S} = S_{22} \cdot \frac{\delta}{h} \quad (V.14)$$

F étant la charge appliquée, S la section de l'éprouvette, h sa hauteur, δ l'allongement de l'éprouvette (en fait le δ^e du paragraphe précédent). On peut écrire:

$$\frac{\Delta S_{22}}{S_{22}} = \frac{\Delta \delta}{\delta} + \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta F}{F} + \frac{\Delta h}{h} \quad (V.15)$$

Les erreurs dimensionnelles (liées à h et S) sont très faibles, malgré le fait qu'a priori on ne connaisse pas la largeur portante de l'éprouvette à mieux qu'un quart de période d'ondulé. C'est une fausse source d'erreur car le vide fait aussi partie intégrante du matériau cellulaire. On peut donc majorer cette erreur par la valeur de 1%. Les incertitudes dues aux mesures du déplacement et de la force sont toutes deux négligeables (inférieures à 1%).

Si les incertitudes de mesure sont réduites, les sources d'erreurs et facteurs de dispersion sont nombreux et nous les avons déjà évoquées pour la plupart :

— Rigidité de la machine. Cette erreur peut être corrigée a posteriori moyennant la relation du paragraphe précédent.

— Triaxialité des contraintes. Cette erreur a été estimée dans le cadre de l'étude préliminaire pour des valeurs de raideurs a priori inexacts. On a pu toutefois observer que, à hauteur d'éprouvette constante, l'erreur augmentait avec la souplesse. Le risque d'erreur se limite donc à la configuration 2 et se traduirait par une sous estimation de la souplesse.

— Dispersion due à la quantité de brasure. Nous allons essayer d'en tenir compte en distinguant les lots d'éprouvettes suivant la masse de brasure après étuvage.

— Imperfections dans la réalisation des éprouvettes. L'effet d'un alignement imparfait des cellules peut avoir un effet très néfaste pour la mesure de S_{22} dans le cas de la configuration 1 (en opposition de phase). Supposons en effet que sur l'ensemble d'une éprouvette de la conf.1, haute de 60 mm, il y ait deux couches en phase, totalisant une hauteur de près de 3 mm soit 5% de la hauteur totale. Supposons également que la différence de raideur entre les configuration s1 et 2 soit de deux ordres de grandeur (facteur 100). La déformation macroscopique de l'éprouvette inclut celle des deux couches molles. La raideur apparente de l'éprouvette sera 5 fois inférieure à celle de la Conf.1 pure. Il est clair que dans le cas de la Conf.2, une imperfection analogue aurait un impact minime.

En conclusion on peut prévoir les tendances des écarts modèle expérience. Pour la configuration 1, le paramètre essentiel va être la perfection des éprouvettes. Sachant qu'elle ne peut être absolue, on peut prévoir que les valeurs des complaisances mesurées seront surestimées, peut être de manière sensible. L'erreur due à la souplesse de la machine pourra être estimée a posteriori.

Dans le cas de la Conf.2, la source de dispersion ou d'erreur majeure est la brasure, puisque S_{22} est extrêmement sensible à toute surépaisseur ou accumulation de brasure. On peut ainsi diminuer S_{22} de plus d'un ordre de grandeur si l'on double l'épaisseur du feuillard.

Les autres sources d'erreur ou d'incertitude sont nettement moins à craindre.

V.3.3.1 Résultats expérimentaux

Seules les tractions et compressions à froid suivant l'axe 2 du matériau ont été réalisées. Les têtes d'amarrage des éprouvettes sont vissées sur les lignes de la machine d'essais. Par ailleurs, nous n'avons pas enregistré la déformation dans la direction axiale de l'éprouvette (mesure de S_{23}) car elle est trop faible pour être mesurée avec précision. De plus, le placement simultané des deux extensomètres s'est avéré assez délicat et finalement injustifié pour notre étude. Le dispositif (figure V.28) n'en reste pas moins intéressant pour l'étude d'autres matériaux orthotropes (bois par exemple).

(a) Types d'essais réalisés

Les essais sont des tractions et des compressions à froid selon les éprouvettes. On impose comme déplacement au vérin une succession de cycles de traction-compression puis de compression uniquement. Les cycles de traction/compression vont permettre de vérifier si les éprouvettes sont bien brasées: Une dissymétrie marquée entre traction et compression traduirait un endommagement initial (décollement localisé des canaux).

Par la suite, pour des charges plus importantes, les essais sont effectués en compression pour éviter une éventuelle dégradation de la structure.

Un exemple de courbe expérimentale est donné sur la figure V.29.

On enregistre le déplacement du vérin et le signal de l'extensomètre équatorial en fonction de la force enregistrée par la cellule. Les coefficients S_{22} et S_{12} sont déterminés graphiquement.

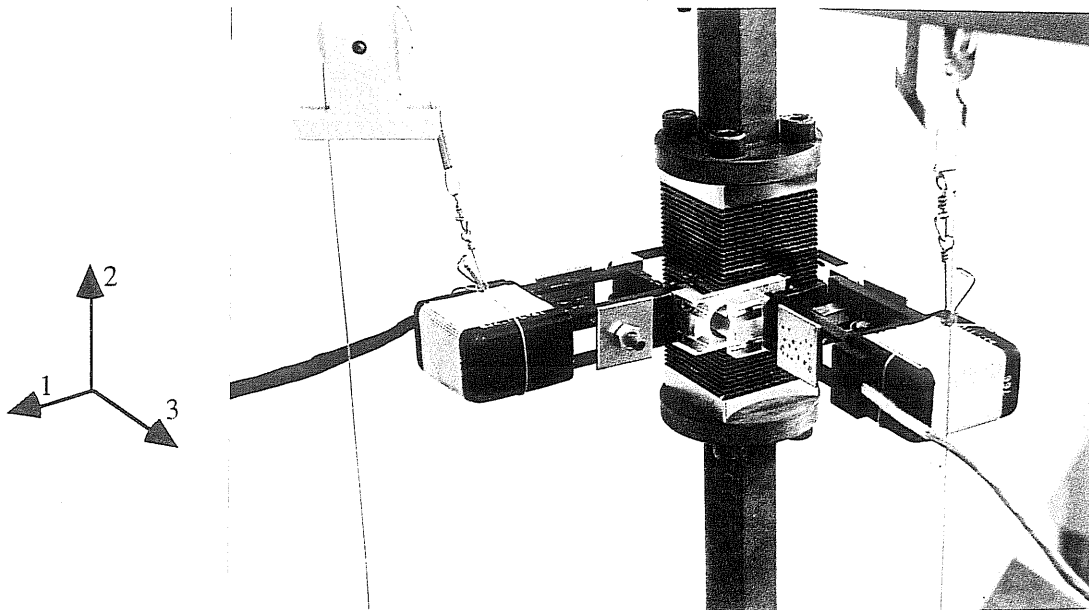


Fig. V.28 Dispositif expérimental de traction d'éprouvettes de structure. Amarrage et extensométrie.

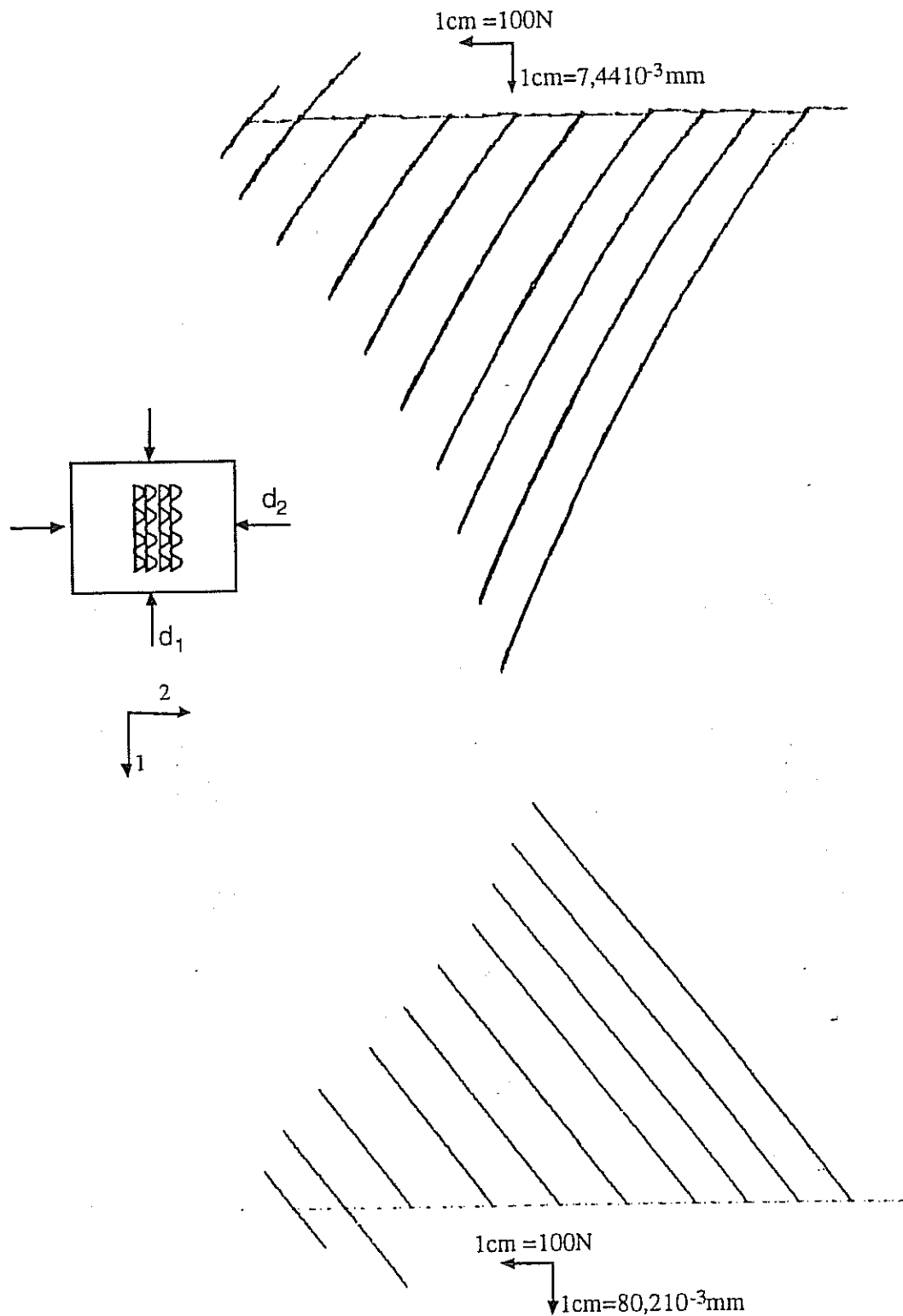


Fig. IV.29 Exemple de résultats expérimentaux de traction suivant la direction radiale d'une éprouvette de configuration 2. En haut l'allongement transversal, en bas l'allongement longitudinal. On peut noter que dans ces la relation est parfaitement linéaire et réversible.

(b) Résultats expérimentaux

Tout d'abord nous avons constaté une relation **linéaire et réversible** à faible charge entre la force et le déplacement du vérin pour les 2 configurations. Il est donc possible de déterminer graphiquement la pente de ces courbes et donc d'en tirer les valeurs de S_{22} . Les résultats sont consignés dans les tableaux V.9 et V.10. Par ailleurs nous n'avons jamais constaté de changement de pente entre traction et compression, sauf dans deux cas où la dernière couche s'est séparée de la plaque d'amarrage

Il n'en a pas été de même pour le déplacement équatorial. Non seulement la dispersion est très élevée mais de plus on observe dans certains cas (Conf.1) un comportement très non-linéaire avec inversion de pente entre traction et compression. En règle générale le comportement est réversible. Les valeurs fournies pour S_{12} (Voir tableau où les valeurs positives de S_{12} sont visibles en gras) correspondent donc à la pente à l'origine, mais sont finalement très réductrices quant au comportement réel de la structure. Nous discuterons ultérieurement de l'origine de cette non-linéarité.

Eprouvettes	Lot1	1	2	3	Lot2	1	2	3	4
S_{22} (10^{-3} MPa $^{-1}$)	111	1.64	1.97	2.44	197	2.5	2.07	2.3	2.6
S_{12} (10^{-5} MPa $^{-1}$)		-3.6	-0.8	-1.8		-4.3	-12.5	-17.6	-4.8

Tab. V.9 S_{22} et S_{12} pour la Configuration 1

En ce qui concerne S_{22} , nous avons noté une forte dispersion des valeurs mesurées, entre lots pour la configuration 1, au sein d'un même lot pour la configuration 2.

Eprouvettes	m_{bras} /dm 3				
	LotA	1	2	3	4
S_{22} (10^{-3} MPa $^{-1}$)	227	20.0	15.9	8.1	7.4
S_{12} (10^{-5} MPa $^{-1}$)		31.0	1.0	-5.56	-2.7
	Lot2A	1	2	3	4
S_{22} (10^{-3} MPa $^{-1}$)	139	24.5	15.3	10.5	12.3
S_{12} (10^{-5} MPa $^{-1}$)		13.0	-18.2	-34.6	-8.2
	Lot4A	1	2	3	4
S_{22} (10^{-3} MPa $^{-1}$)	163	16.0	15.9	11.6	8.5
S_{12} (10^{-5} MPa $^{-1}$)		42.4	26.0	7.2	-6.1

Tab.V.10 S_{22} et S_{12} pour la Configuration 2

Par ailleurs, si la différence de souplesse entre configuration 1 et configuration 2 est sensible, elle est globalement nettement inférieure à ce que laissait prévoir le calcul numérique (2 ordres de grandeur) et dépasse à peine un ordre de grandeur.

(c) Comparaison entre résultats numériques et expérimentaux

La figure V.30 regroupe résultats expérimentaux et prévisions numériques, sans prise en compte des défauts (maillages idéaux) et avec prise en compte des défauts réels (voir plus loin).

Les valeurs numériques des souplesses sont obtenues soit par inversion des matrices C identifiées numériquement, soit par identification directe. La différence n'est perceptible que pour la configuration 2.

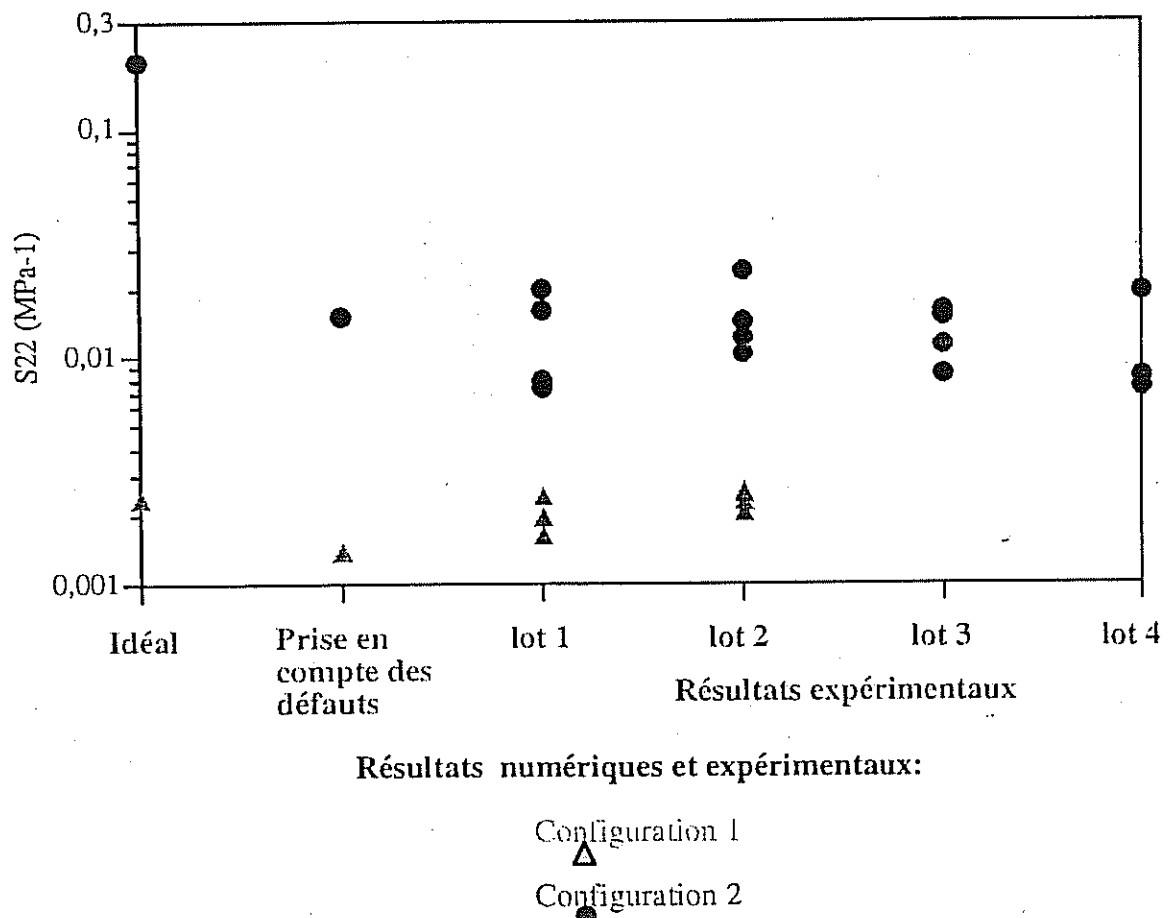


Fig. V.30 Complaisance S_{22} : Synthèse des résultats expérimentaux et prévisions théoriques pour les deux configurations.

(i) Configuration 1

S_{22} : Les S_{22} expérimentaux sont assez proches des valeurs obtenues par le calcul numérique pour des cellules avec courbure initiale :

$$S_{22}^{\text{exp}} = 1.64 \text{ à } 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

$$S_{22}^{\text{num}} = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$$

Ce résultat peut paraître paradoxal car les éprouvettes sont constituées d'empilements plans donc *a priori* exempts de courbure. D'autre part, la brasure se trouve présente plutôt en excès. Or l'on a vu que cette dernière diminuait la valeur de S_{22} de manière spectaculaire.

L'observation des cellules fournit un élément de réponse. Tout d'abord, sous l'effet du brasage ou pendant le refroidissement, les tôles lisses se sont courbées comme s'il s'était amorcé un flambement plastique en compression. De fait, il n'est plus aberrant de considérer les résultats avec courbure initiale. De plus, la géométrie du joint brasé est sensiblement différente de celle adoptée au cours de la modélisation (figure V.31). En effet, le feuillard ondulé est surélevé par rapport au feuillard lisse ce qui augmente tout particulièrement sa souplesse. Un modèle analytique très simple permet d'estimer les effets de ces variations.

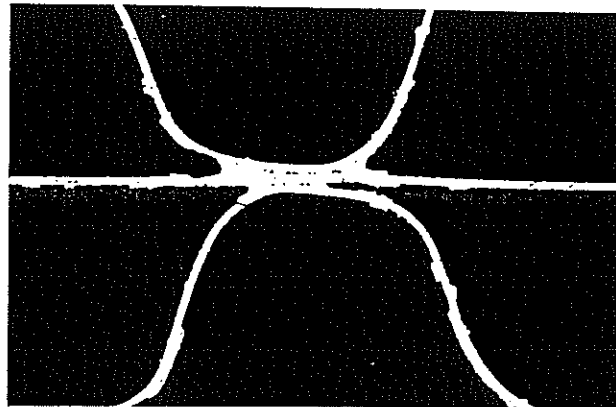


Fig. V.31 Morphologie de joint brasé sur éprouvette de structure de Configuration 1.
L'ondulé est surélevé par rapport au lisse.

S_{12} : Les S_{12} correspondent aussi aux cellules avec courbure initiale:

$$S_{12}^{\text{exp}} = -210^{-5} \text{ à } -3.510^{-5} \text{ MPa}^{-1}$$

$$S_{12}^{\text{num}} = -810^{-5} \text{ à } -2.510^{-5} \text{ MPa}^{-1}$$

Néanmoins, le comportement est souvent non-linéaire: ceci peut être dû aux contacts entre tôles (souvent les variations de S_{12} sont liées à une non-linéarité suivant 22). Il est en tout cas difficile d'interpréter ces résultats.

(ii) Configuration 2

S_{22} : Les résultats pour la configuration 2 sont a priori assez déroutants. Les souplesses mesurées sont anormalement basses par rapport au calcul avec cellules idéales : Dans le meilleur des cas (Lot 2A, Epreuve 1) la valeur expérimentale est 10 fois inférieure à la valeur numérique.

Il faut donc identifier les défauts qui pourraient être à l'origine de tels résultats. L'observation révèle d'importantes quantités de brasure, aussi bien au niveau du joint brasé (figure V.32) qu'ailleurs.

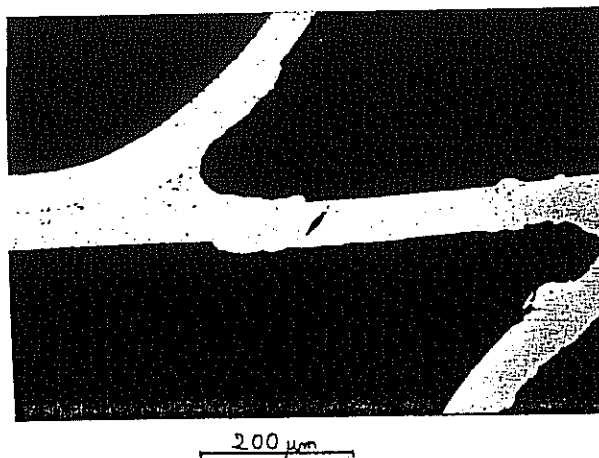


Fig. V.32 Morphologie de joint brasé sur éprouvette de structure de Configuration 2.

Une fois de plus, les modèles analytiques simples vont fournir les éléments de réponse. En effet, on a (V.11) :

$$\frac{1}{S_{22}} = E_{22} = \frac{1}{E} \left(\frac{t}{L^*} \right)^3 \cdot \left(\frac{L}{e} \right)$$

L'effet sur la configuration 2 peut être quantifié par la longueur L^* . Si du fait d'une accumulation de brasure L^* diminue, la rigidité de la structure va s'en trouver dûment augmentée. La figure V.33 schématise ce raccourcissement de la longueur libre susceptible de fléchir : Si elle passe de 0,92 (valeur maximale) à 0,4 environ, cela entraîne une augmentation de rigidité d'environ un ordre de grandeur.

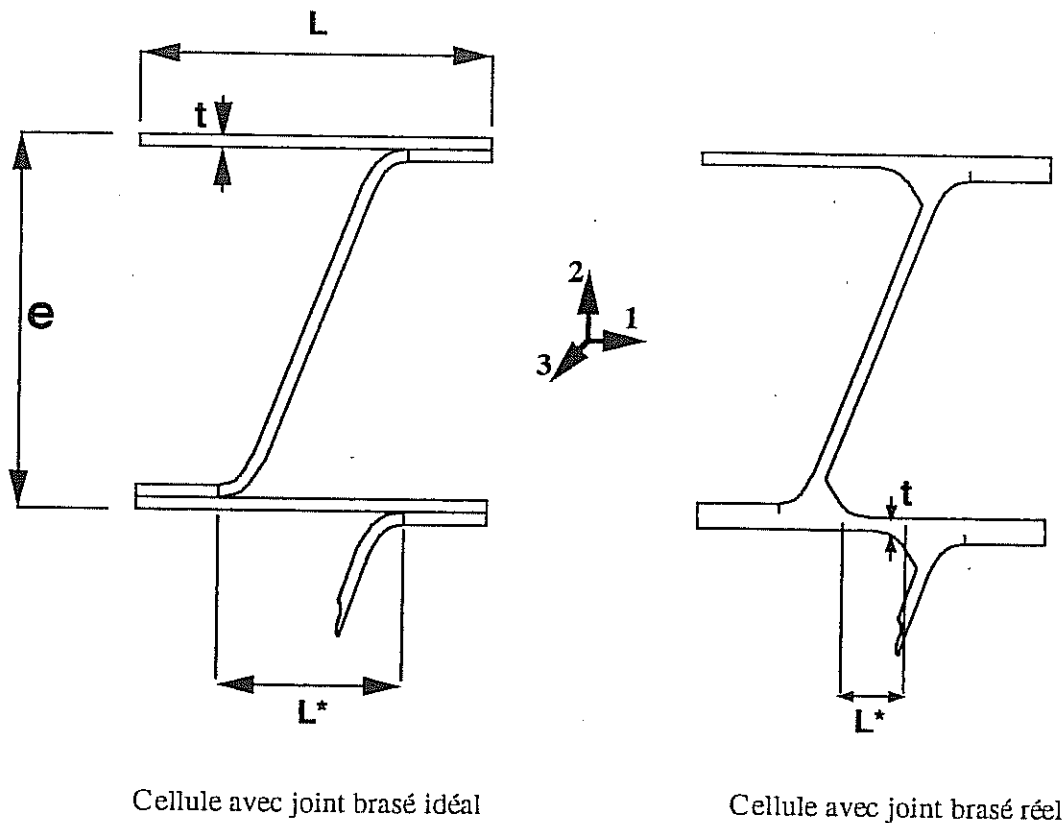


Fig. V.33 Effet de l'excès de brasure. Si t augmente ou L^* diminue, alors S_{22} diminue suivant le cube du rapport \sqrt{L} .

S_{12} : Les cas de non-linéarité sont rares: Contact entre tôles lors d'une compression, effet des grandes déformations. En analysant de près les résultats expérimentaux, il apparaît une corrélation entre la présence d'une couche en opposition de phase intercalée entre deux couches en phase et la non-linéarité.

Par contre les cas où S_{12} est positif en compression sont fréquents et correspondent à un coefficient de poisson ν_{10} négatif, situation que l'on ne rencontre que dans le cas de matériaux alvéolaires (Ashby, Gibson 1987), comme certaines mousses.

Dans notre cas la raison en est simple : Sous l'effet d'une sollicitation radiale (suivant l'axe 2 du matériau), le feuillard lisse est obligé de se déformer de manière quasi-sinusoïdale (figure V.33). Ainsi, que l'on sollicite l'éprouvette en traction ou en compression, cette dernière doit se contracter ce qui donne un S_{12} négatif dans le cas d'une traction, positif dans le cas d'une compression.

Ceci est une cause fondamentale de non-linéarité pour ce type de structure. La courbe représentant la déformation équatoriale en fonction de la charge devrait donc s'inverser. Néanmoins, cela suppose des déformations suffisamment importantes pour que le changement de géométrie influe sur la rigidité de l'ensemble. Ainsi, dans le cas des petites déformations, la réponse est beaucoup moins intuitive et a priori dépend principalement de la quantité de brasure, donc de S_{22} .

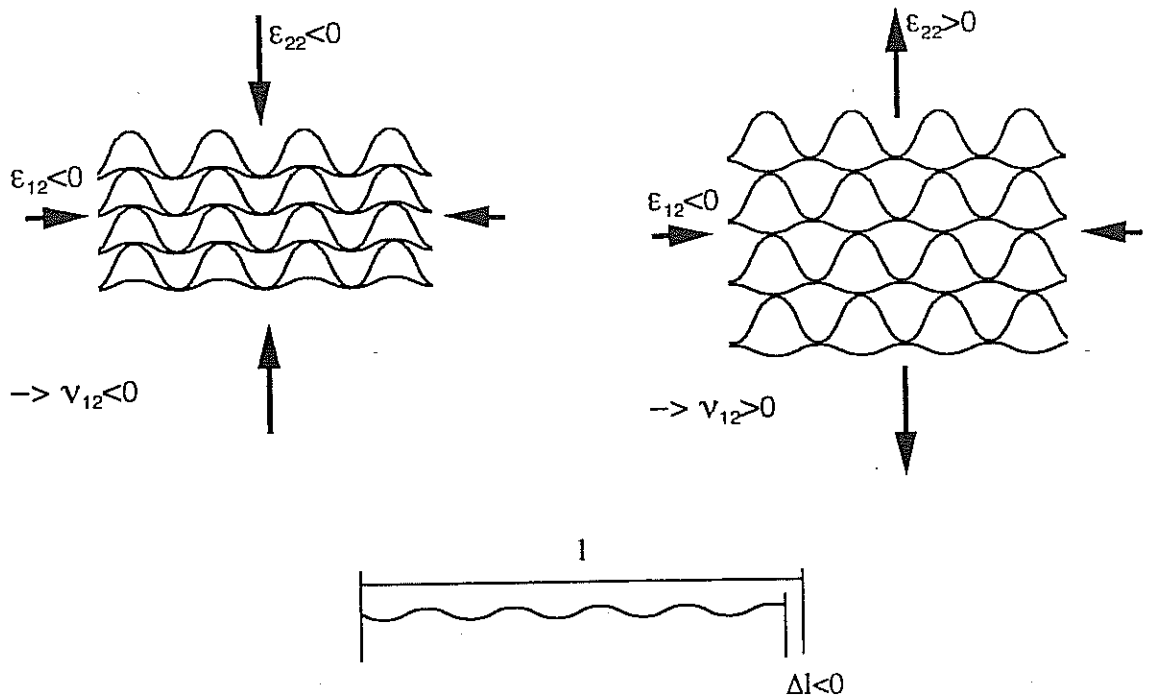


Fig. V.33 Schéma explicatif des phénomènes de non-linéarité du comportement en traction ou compression simples de la configuration 2 (en phase). Dès qu'il y a contact entre feuillards, l'éprouvette se rétrécit latéralement en compression, tout comme en traction. Ceci est du au fait que le feuillard lisse est pratiquement indéformable.

V.3.4 Essais de cisaillement

Des essais de cisaillement simple vont nous permettre de mesurer les coefficients C_{44} , C_{55} et C_{66} .

V.3.4.1 Etude préliminaire

Les essais de cisaillement se sont déroulés au LPMTM de l'Université Paris Nord à Villetaneuse en raison du dispositif spécifique dont ce laboratoire est doté. Le cahier des charges du dimensionnement des éprouvettes découle donc de ce choix.

(a) Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est la platine de cisaillement installée au LPMTM par P. Genevois sur une machine INSTRON. Il permet d'imposer à l'échantillon une déformation latérale nulle et de mesurer la contrainte correspondante.

Le schéma de principe est décrit dans la figure V.34.

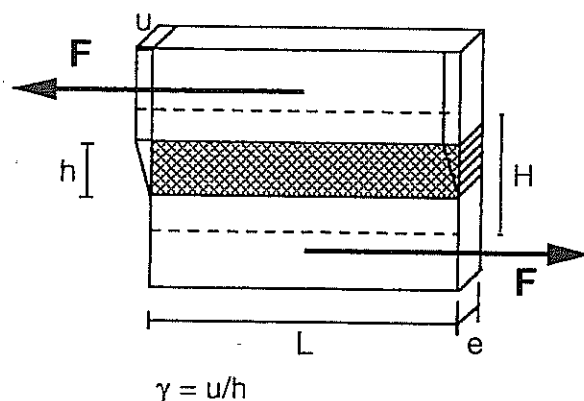


Fig. V.34 Schéma de principe du montage de cisaillement.

Pour identifier les modules de cisaillement G (en fait les C_{II}) , on écrit :

$$G = \frac{\sigma}{\gamma} = \frac{F h}{e L u}$$

(b) Forme des éprouvettes

Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de hauteur H (h est la hauteur utile), de largeur (ou épaisseur) e, de longueur L.

- Limites imposées par l'appareillage:

$$L_{\max} = 65 \text{ mm}$$

$$e_{\max} = 6.5 \text{ mm}$$

$$H_{\max} = 22 \text{ mm}$$

$$h_{\max} = 6 \text{ mm (2 à 6 épaisseurs d'ondulé)}$$

(c) Dimensionnement des éprouvettes

Dans le cadre des limites imposées par l'appareil, il faut que h/e soit suffisamment faible pour éviter les problèmes de flambement et h/L petit pour se débarrasser des effets de bord.

Par ailleurs, une fois la géométrie définie, nous avons effectué des calculs numériques afin d'estimer d'une part les charges maximales à appliquer avant plastification, d'autre part l'erreur associée à la géométrie des éprouvettes. Dans tous les cas, cette erreur a été de l'ordre de 4 %. Considérons maintenant le cas spécifique de chaque cisaillement:

i) Cisaillement 12

L'éprouvette de cisaillement est constituée de l'empilement régulier de 3 feuillets lisses et 4 ondulés entre deux plaques épaisses de 316L épaisses de 6 mm. La largeur après découpe est aussi de 6 mm. La longueur de l'éprouvette est de 65 mm.

Serrée dans les mors de la platine de cisaillement, la hauteur utile est d'environ 2 mm.

ii) Cisaillement 32

Ce cisaillement est intéressant car il correspond à la sollicitation exercée lors du "Push Test". Les éprouvettes sont réalisées de la même manière que précédemment (empilement de chaque configuration) à l'exception près de la découpe qui au lieu de se faire perpendiculairement au sens des canaux, se fait dans le même sens. Il est dommage que la largeur de l'éprouvette ne puisse être supérieure à 6 mm car l'on doit se limiter à 4 cellules dans la largeur ce qui diminue la précision des essais.

iii) Cisaillement 31

Dans ce cas précis les plaques sont enlevées : L'éprouvette est épaisse de 4 ondulations.

La figure V.35 représente l'ensemble des éprouvettes réalisées.

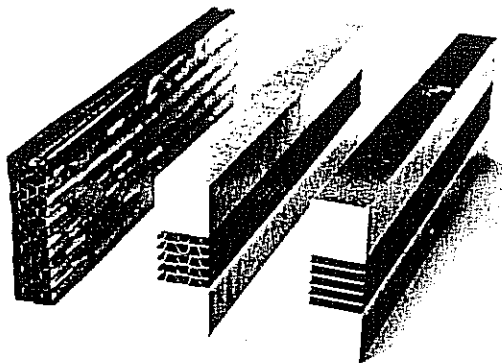


Fig. V.35 Epreuves de cisaillement.

V.3.4.2 Résultats

Nous allons examiner les résultats séparément pour chaque type de cisaillement. Les éprouvettes ont été numérotées de 1 à 6 au sein de chaque lot.

i) Cisaillement 12

Au premier abord, les résultats ne donnent pas satisfaction : Ainsi, par rapport au calcul numérique, les valeurs expérimentales des souplesses sont environ trois fois plus faibles (tableau V.10). L'erreur vient de la zone utile considérée. En effet, bien que seuls 2 mm de matériau alvéolaire dépassent des mors, toute l'éprouvette se déforme. En effet, les mors de la platine maintiennent les plaques épaisses

de manière efficace mais ne bloquent pas la structure alvéolaire, qui va plutôt se déchirer. Le cisaillement à considérer n'est plus γ mais γ' :

$$\gamma' = \frac{u}{H} = \gamma \cdot \frac{h}{H}$$

Après correction, on obtient (Tab. V.10) :

	m_{bras} / dm^3							Calcul
Eprouvettes	Conf.1	1	2	3	4		6	
$S_{66} (10^{-3} MPa^{-1})$	Lot 2	8,39	8,55	10,2	12,3		6,44	
$C_{66} (MPa)$	383	119,3	116,9	97,44	80,9		155,1	163
	Conf.2	1	2			5	6	
$S_{66} (10^{-3} MPa^{-1})$	Lot 5	6,18	6,18			7,98	7,58	
$C_{66} (MPa)$	394	161,4	161,5			125,3	131,8	163

Tab. V.10 Résultats des essais de cisaillement 1-2 sur éprouvettes des 2 configurations.

Même si les résultats expérimentaux sont dans l'ensemble beaucoup plus conformes aux résultats du calcul (voir Tab. V.10), les raideurs évaluées sont toujours en deçà des raideurs théoriques. On peut en déduire que le calcul a certainement surestimé la fraction de surface brasée (figure V.31), en particulier pour la configuration 1.

ii) Cisaillement 32

Il s'est posé le même problème que pour l'essai précédent. Voici les résultats après correction (Tableau V.11).

	m_{bras} / dm^3							Calcul
Eprouvettes	Conf.1	1	2	3	4	5	6	
$S_{44} (10^{-4} MPa^{-1})$	Lot 3	6,87	7,23			7,30	6,71	
$C_{44} (MPa)$	365	1453	1383			1370	1490	1225
	Conf.2	1	2	3	4	5	6	
$S_{44} (10^{-3} MPa^{-1})$	Lot 6	8,47	9,01				8,78	
$C_{44} (MPa)$	304	1180	1110				1137	1225

Tab. V.11 Résultats des essais de cisaillement 2-3 sur éprouvettes des 2 configurations.

Après correction on peut remarquer un bon accord entre calcul et expérience. Là par contre, les raideurs réelles sont supérieures aux raideurs calculées. Cela vient du fait que pour ce coefficient C_{44} , la surface effective de contact entre cellules est moins importante que pour le coefficient C_{66} . Ce qui prime davantage c'est l'apport de matière du à la brasure et en particulier les surépaisseurs c'est pourquoi le lot 3, plus chargé en brasure que le lot 6, présente des raideurs supérieures.

V.4 ESSAIS MECANQUES A CHAUD

Nous avons effectué un petit nombre d'essais à chaud : Une série d'essais isothermes à 800°C, puis une série d'essais anisothermes comparatifs entre les deux structures de l'ambiante à 800°C.

Leur objectif est de comparer le comportement des deux configurations, dans l'état non-vieilli et après vieillissement à 1100°C, et d'identifier les modes de déformation en sollicitation uniaxiale à chaud.

V.4.1 Essais isothermes

(a) Procédure expérimentale

Les essais ont été effectués en compression simple. Le dispositif d'essai est le même qu'à froid, à ceci près que le dispositif extensométrique complet n'est plus utilisé. Le LVDT positionné sur le vérin est le seul capteur à fournir une information sur la déformation de l'éprouvette. Les éprouvettes sont portées en température à charge nulle avec une vitesse de chauffe d'environ 100°C/mn. L'ensemble est maintenu à 800°C jusqu'à stabilisation du déplacement du vérin (sous l'effet de la dilatation).

(b) Résultats

Des éprouvettes des deux configurations de section $S=812 \text{ mm}^2$ sont testées en compression à 800°C.

Charge : 100 N, soit $\Sigma=100/S = 0,12\text{MPa}$

Pour les deux configurations, le comportement est non-linéaire (figure V.35). La structure qui se déforme le plus est la structure souple, mais la différence avec la structure rigide en terme de vitesse de fluage est plus réduite que pour les essais à froid.

La structure en opposition de phase est très sensible à la localisation de la déformation. Ainsi, une rangée de cellules peut s'effondrer, ce qui se traduit par une accélération dans la courbe de fluage.

La structure en phase se déforme de la manière décrite en début de chapitre lors de l'analyse des essais à froid. On peut voir sur la figure V.36 une éprouvette déformée de 20% en compression. Le rétrécissement des plans équatoriaux est bien visible, ce qui correspond à un coefficient de Poisson plastique négatif.

Des éprouvettes de géométrie analogue mais vieilles 20 h à 1100°C ont été testées en compression. Pour les deux configurations et pour des charges équivalentes à celles appliquées aux éprouvettes nues, les vitesses de déformation observées ont été très basses (figure V.36), inférieures à $5 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, contre environ $5 \cdot 10^{-6}$ pour l'éprouvette correspondante nue. Cet effet marquant du vieillissement sur la structure illustre l'importance des résultats du chapitre IV. Le nid d'abeilles métallique vieilli a donc des propriétés proches de celles du nid d'abeilles en céramique.

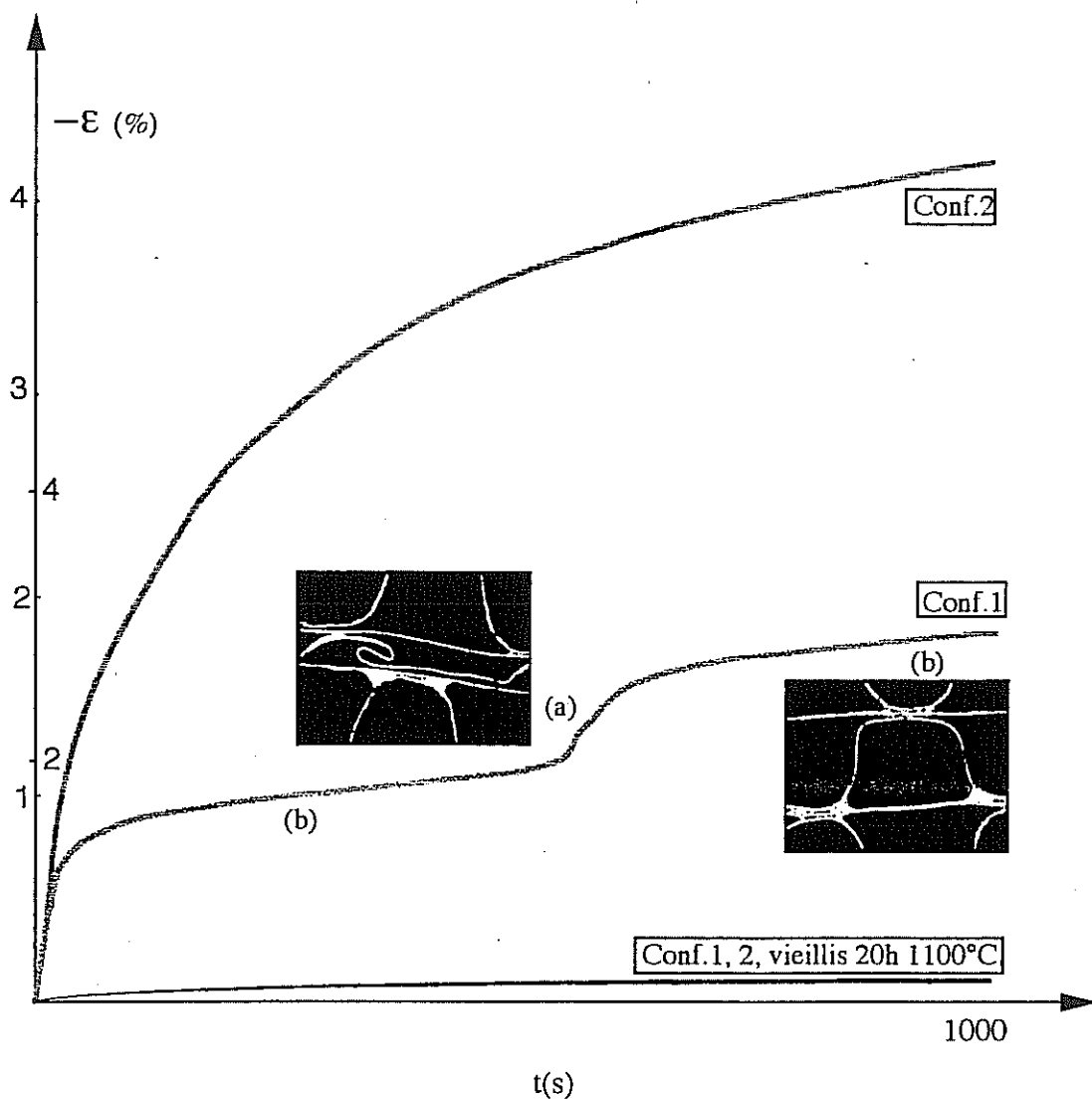


Fig. V.35 Comportement des éprouvettes de structure des deux configurations sollicitées en fluage à 800°C sous une contrainte macroscopique de 0,42 MPa. La configuration 2 a un comportement non linéaire en fluage mais continu. La configuration 1 a un comportement moins continu dans la mesure où l'effondrement plastique d'une couche peut survenir (a) après tétragonalisation des cellules (b).

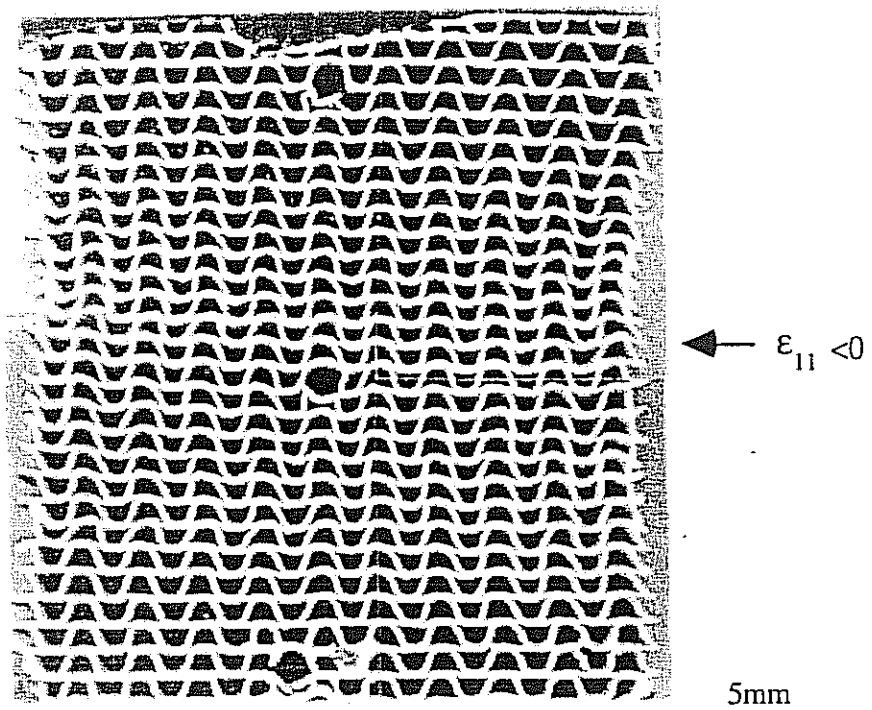


Fig. V.36 Epreuve de la configuration 2 sollicitée en fluage en compression à 800°C. La déformation radiale totale est d'environ 20% et celle du plan équatorial d'environ 3%. Les trous correspondent aux passages de thermocouple.

V.4.2 Essais anisothermes

(a) Procédure expérimentale

Les éprouvettes sont portées en température vérin bloqué avec une vitesse de chauffe d'environ 100°C/mn. L'ensemble est maintenu pendant à 800°C, puis refroidi naturellement jusqu'à l'ambiante, four coupé (figure V.37). Ce test est extrêmement sévère puisque les éprouvettes subissent non seulement les déformations dues à leur propre dilatation, mais aussi celles dues à la dilatation des lignes d'amarrage; toutefois ce type de sollicitation se rapproche plus de la sollicitation réelle que l'essai uniaxial à charge imposée.

(b) Résultats

Les deux configurations présentent un comportement extrêmement différent. Lors de la mise en chauffe, des contraintes de compression importantes se développent jusqu'à 80°C pour la conf.1, 100°C pour la conf.2 et l'évolution est linéaire. Après, la charge reste constante ou croît légèrement jusqu'à la température 350°C : Il y a plastification des structures sous l'effet des contraintes thermiques. A partir de 350°C, l'effondrement des propriétés mécaniques conduit à une chute de la charge jusqu'à un niveau d'environ 50N (0,05MPa). Au refroidissement, le sens d'évolution des contraintes s'inverse et redevient de traction. On peut alors observer que la configuration 1 ne

présente qu'une très faible résistance en traction et très rapidement l'endommagement devient définitif : L'éprouvette se rompt.

L'examen visuel de l'éprouvette (figure V.38) montre une couche effondrée traduisant la tendance à la localisation de la déformation que présente la structure rigide.

La configuration 2 par contre supporte des déformations en traction bien plus élevées avant de montrer elle aussi les premiers signes d'endommagement (décrochements dans la courbe de la figure V.39). Le feillard se déchire progressivement mais l'éprouvette ne se rompt pas (figure V.39).

On peut être surpris par la faible valeur de contrainte à la rupture en traction de l'éprouvette de configuration 1 qui est peut-être due un déficit local de brasure. Cependant, il est évident que cette structure a beaucoup plus de mal à supporter une déformation importante en traction, ce qui conduit inéluctablement à sa rupture.

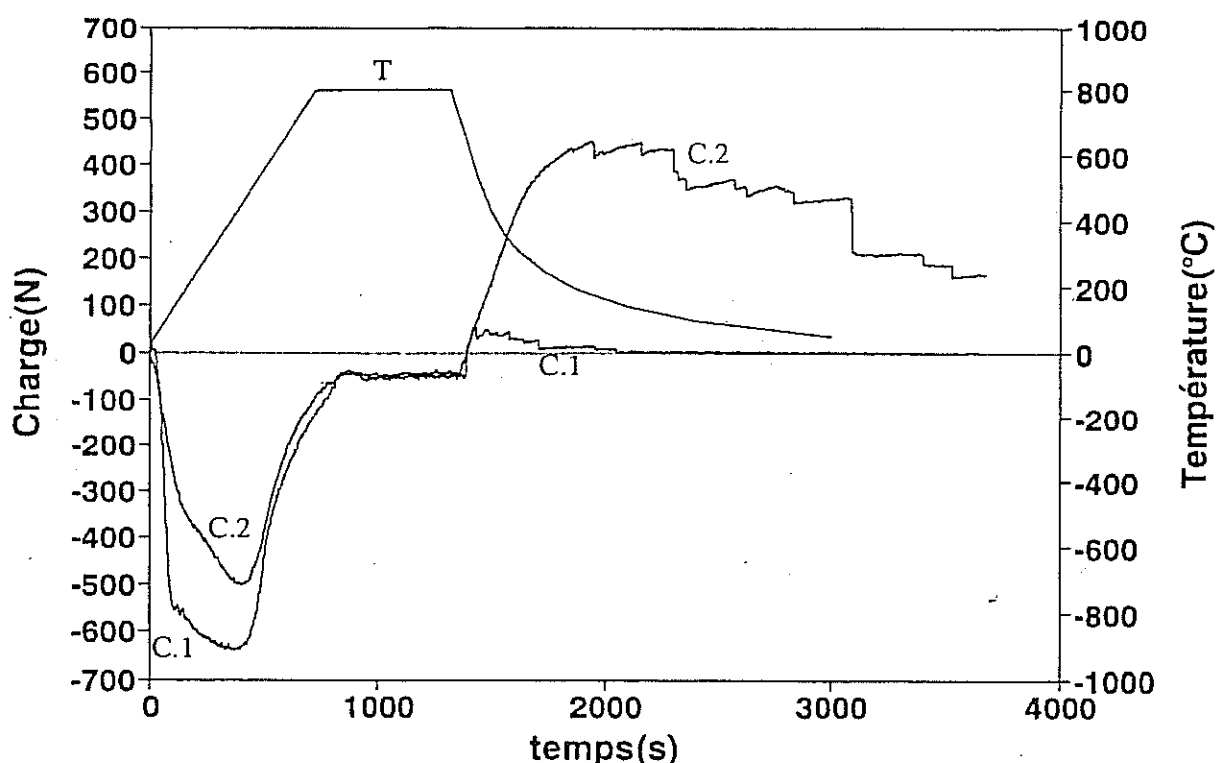


Fig. V.37 Essai anisotherme à déformation bloquée de l'ambiante à 800°C sur deux éprouvettes en phase et en opposition de phase. Les décrochements dans les deux courbes charge en fonction du temps correspondent à un début d'endommagement.

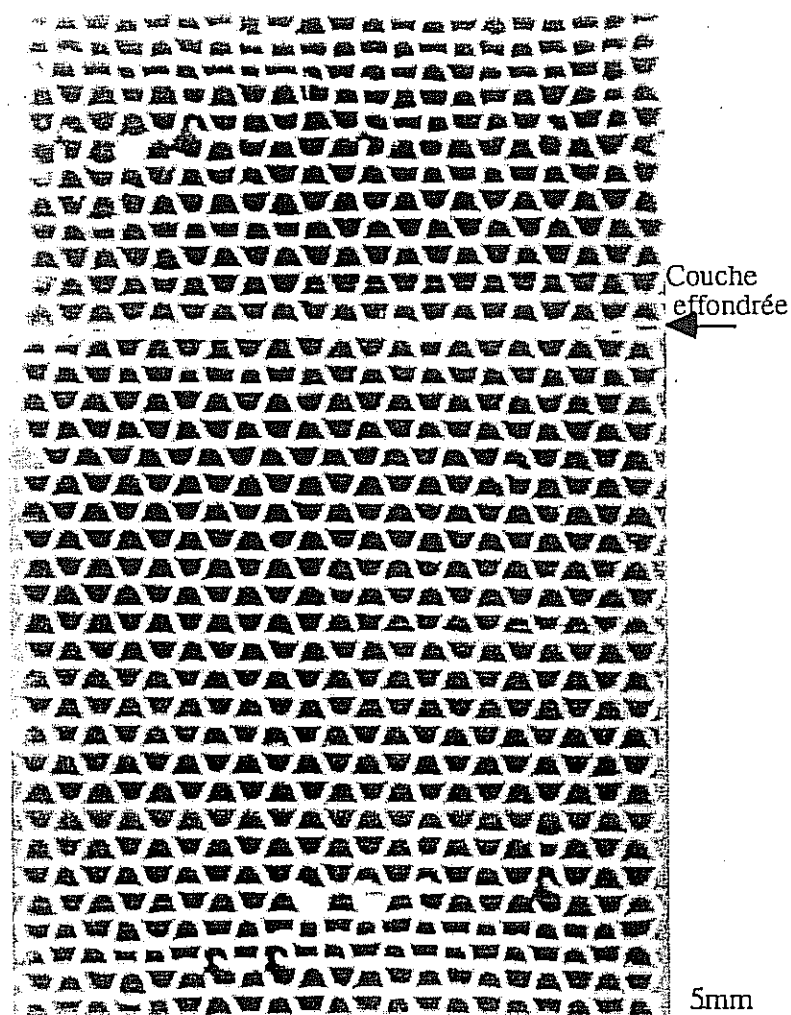


Fig. V.38 Epreuve de la configuration 1 cyclée entre l'ambiante et 800°C.
On pourra noter l'effondrement d'une couche. L'épreuve a cassé au refroidissement à 3mm de la tête d'arrimage supérieure.

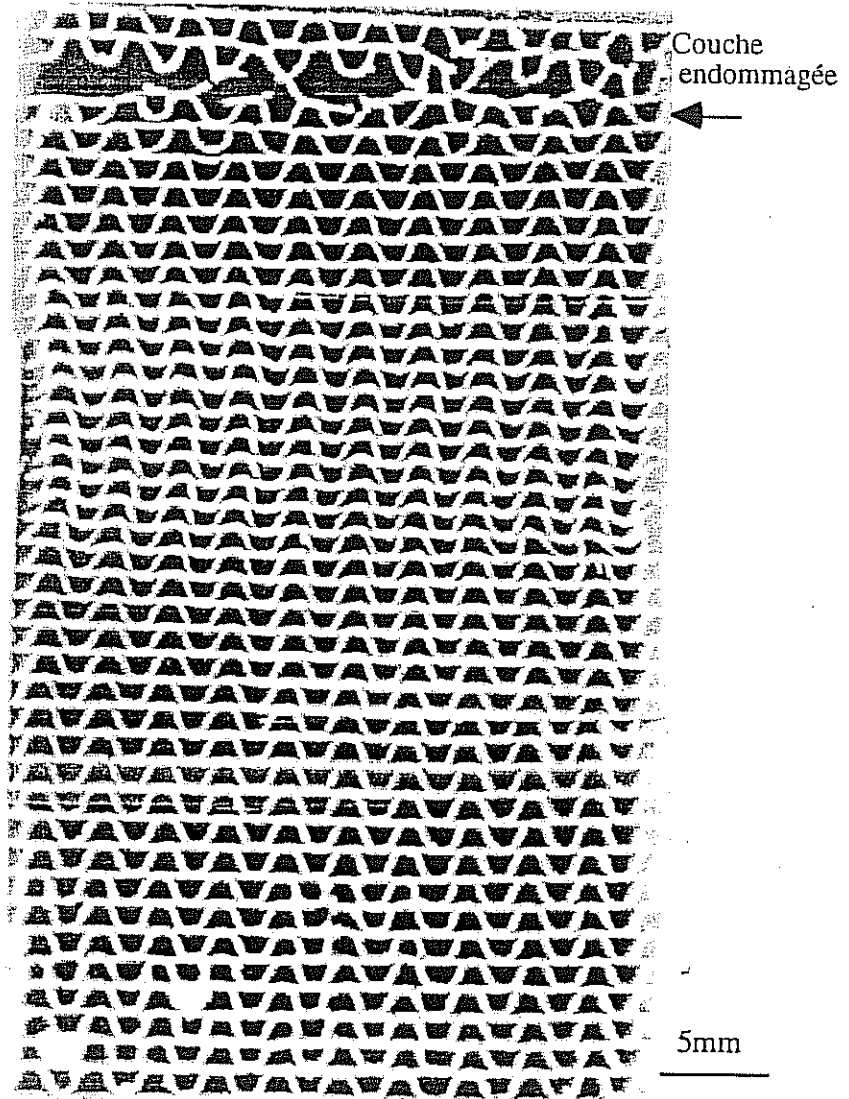


Fig. V.39 Epreuve de la configuration 2 cyclée entre l'ambiante et 800°C. On peut noter la zone endommagée lors du refroidissement.

L'étude par le calcul des propriétés mécaniques élastiques des deux configurations locales de cellules, en opposition de phase (configuration 1) et en phase, (configuration 2), a permis de quantifier la différence de comportement de ces deux structures, particulièrement dans la direction radiale. L'écart des modules élastiques radiaux peut alors atteindre deux ordres de grandeur, suivant la géométrie de cellule considérée. Des calculs analytiques simples ont permis par ailleurs de valider certains des calculs numériques ou d'expliquer, par comparaison, le rôle de chaque partie de la cellule sur le comportement de l'élément de volume homogénéisé. Ainsi on a pu voir que les zones courbes au sommet des ondulations suffisaient à fournir une certaine souplesse radiale à la configuration 1 alors que dans le cas de la configuration 2, la déformation radiale de la cellule est entièrement pilotée par la longueur de feuillard lisse susceptible de fléchir (L^*).

Cela nous a conduit tout naturellement à examiner le rôle de certains défauts observables sur des monolithes réels tels que accumulation de brasure ou courbure initiale des tôles. Tous deux jouent un rôle considérable. En se localisant à la jonction lisse-ondulée. La brasure peut rigidifier les deux configurations dans le sens radial de manière considérable. La courbure est le seul paramètre pouvant conduire à un assouplissement modéré mais significatif de la structure dans la direction tangentielle.

Nous avons voulu vérifier l'ensemble de ces résultats de manière expérimentale, ce que nous avons fait sur des éprouvettes dites "de structure", exclusivement en configuration 1 ou 2, dans la direction radiale et en cisaillement.

Les résultats expérimentaux, même s'ils valident dans l'ensemble les calculs, sont assez surprenants. Tout d'abord la différence expérimentale de raideur entre configuration 1 et 2 a été plus réduite que prévu. Ce résultat a été attribué à la géométrie du joint brasé. Néanmoins, cette dernière semble être différente pour des éprouvettes de configuration 1 et de configuration 2. Dans le premier cas, la brasure semble assouplir la structure, dans le deuxième cas elle la rigidifie. Cette observation a été effectuée aussi pour les essais de cisaillement. Par ailleurs, des résultats surprenants ont été obtenus pour les coefficients S_{12} . Ceux-ci semblent liés aux propriétés particulières de la configuration 2 en compression qui présente alors un coefficient de Poisson négatif pour des déformations suffisamment importantes.

Enfin, des essais isothermes à 800°C et anisothermes entre l'ambiante et 800°C ont permis d'illustrer dans des conditions sévères l'effet structure et l'effet matériau sur le comportement du nid d'abeilles. Des essais comparatifs entre éprouvettes de configuration 1, 2 et les mêmes vieilles 20 heures à 1100°C, ont montré que chez ces dernières le fluage pouvait être pratiquement stoppé à des contraintes pour lesquelles les éprouvettes non vieilles fluent de manière très significative, la configuration 1 présentant des localisations de la déformation. Les essais anisothermes ont permis de montrer la supériorité de la configuration 2 en cyclage thermique et en particulier sa plus grande résistance aux déformations imposées en traction.

Après l'étude des propriétés mécaniques locales du matériau alvéolaire, nous allons passer à l'étude de la structure et étudier relations entre propriétés locales et globales du monolithe.

Bibliographie

Bashin, M. M., Nagaki, D. A. *et al*, SAE paper 930254 *Novel catalyst system for treating exhaust gases from internal combustion and stationary source engines*.

Bode, H., Maus, W., Swars, H., *How metal substrates are able to have an influence on converter efficiency*.

Farré M. T., Mémoire de DEA Métallurgie Spéciale et Matériaux, 1994.

François, P., Morlier, P., Mat. et Tech., 12 1993 *Plasticité du bois en compression simple*.

Fukuda, M., Osada, K., SAE Paper 750872 *Comparison of automotive catalytic honeycomb structures through two-dimensional thermal stress analysis*.

Gibson, L., Ashby, M. F., "Cellular solids, Structure and properties", Pergamon Press Oxford New-York, 1989.

Gulati, S.T., SAE Paper 750171, *Effects of cell geometry on thermal shock resistance of catalytic monoliths*.

Gulati, S.T., Geisinger, K.L., Pattabhi Reddy, K., Thompson, D.F., SAE Paper 910374, *High temperature creep behaviour of ceramic and metallic substrates*

Hearmon, R.F.S., Introduction to applied anisotropic elasticity, Oxford University press, Oxford, 1961.

Hawker, P. N., Jaffray, C., Wilkins, A. J. J., Alker, J., SAE paper 880317 *Metal supported catalysts for use in Europe*.

Lylikangas, R., Lappi, P., SAE paper 910614, *How to achieve optimum physical properties in the metal catalyst*.

Mondt, J.R., SAE paper 872842, *Adapting the heat and mass transfer analogy to model performance of automotive catalytic converters*.

Nonnenmann, M., ATZ (Automobiltechnische Zeitschrift 91 (89) 4, *New high-performance gas-flow equalizing metal supports for exhaust gas catalysts*.

Takada, T., Tanaka, T., SAE Paper 910615 *Development of a highly heat-resistant metal supported catalyst*

Vaneman, G.L., SAE Paper 905115, *Performance comparisons of automotive catalytic converters: Metal vs ceramic substrates*

ANNEXE V.A

FORMALISME DE L'ANISOTROPIE ELASTIQUE

(a) Equations générales

En élasticité, on écrit de manière générale :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{c}} : \underline{\underline{\varepsilon}} \text{ ou } \underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{s}} : \underline{\underline{\sigma}} \quad (V.A.1)$$

où $\underline{\underline{c}}$ et $\underline{\underline{s}}$ sont des tenseurs du quatrième ordre. $\underline{\underline{s}}$ correspond au tenseur des souplesses ou complaisances (*compliances* en anglais) et $\underline{\underline{c}}$ à celui des raideurs, ou des rigidités.

On peut projeter ces relations sous forme matricielle en utilisant les notations simplifiées de Voigt :

$$C_{IJ} = c_{ijkl} \text{ et } S_{IJ} = s_{ijkl} \quad (V.A.2)$$

I ou J	1	2	3	4	5	6
ij ou kl	11	22	33	23	31	12

Tableau des indices

On écrit alors :

$$\Sigma = C E \text{ ou } E = C \Sigma, \quad (V.A.3)$$

où nous allons expliciter les vecteurs E et Σ .

$$E = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} = \gamma_{23} \\ 2\varepsilon_{31} = \gamma_{31} \\ 2\varepsilon_{12} = \gamma_{12} \end{pmatrix} \text{ et } \Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad (V.A.4)$$

Pour une structure complètement anisotrope, ou encore monoclinique, puisque l'on retrouve la terminologie des réseaux de Bravais, les S_{IJ} sont tous distincts, à la symétrie de la matrice près. Il y a donc 21 coefficients indépendants.

Le nombre de coefficients caractérisant l'élasticité diminue en fonction du degré de symétrie du matériau :

- *Totalement anisotrope (monoclinique)*

21 termes indépendants

- *Orthotrope* : Symétrie par rapport à trois plans orthogonaux.

9 termes indépendants

- *Quadratique* : Symétrie par rapport à trois plans orthogonaux + équivalence de deux des axes de symétrie.

6 termes indépendants

- *Cubique* : Symétrie par rapport à trois plans orthogonaux + équivalence de trois des axes de symétrie

3 termes indépendants

- *Isotrope transverse* : Invariance par rotation quelconque autour d'un axe particulier.

5 termes indépendants

- *Isotrope* : Symétrie cubique + isotropie transverse par rapport à un des axes du cube:

2 termes indépendants

Ces termes sont le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν pour la matrice des souplesses S , les coefficients de Lamé λ et μ pour la matrice de rigidité.

(b) Cas orthotrope

Les structures en nid d'abeille sont généralement orthotropes. Examinons ce cas plus précisément.

Pour une structure orthotrope :

$$S = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (V.A.5)$$

Par analogie avec le cas isotrope et parce qu'ils ont un sens concret, on peut définir des Modules d'Young, des modules de cisaillement, et des coefficients de Poisson.

- Modules d'Young dans les trois directions de l'espace X_i , $i=1, 2, 3$:

$$E_i = \frac{1}{S_{ii}} \quad (V.A.6)$$

- Modules de cisaillement dans les trois directions X1, X2 et X3:

$$G_{13} = \frac{1}{S_{55}} \quad G_{23} = \frac{1}{S_{44}} \quad G_{12} = \frac{1}{S_{66}} \quad (V.A.7)$$

- Coefficients de Poisson:

$$\nu_{ij} = -\frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_i} \text{ et } \nu_{ji} = -\frac{S_{ji}}{S_{ii}} \quad (V.A.8) \quad \text{Par exemple: } \nu_{12} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = -\frac{S_{21}}{S_{11}}$$

$$\text{Or } S_{12}=S_{21}$$

La matrice de souplesse s'écrit :

$$S_{ij} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & -\frac{\nu_{21}}{E_2} & -\frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{12}}{E_2} & \frac{1}{E_2} & -\frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{13}}{E_3} & -\frac{\nu_{23}}{E_3} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix}$$

En référence à l'expérimentation, il est plus simple de travailler avec la matrice des souplesses S que l'on peut exprimer en fonction des E et ν . En effet, pour identifier un matériau orthotrope il est plus facile d'effectuer des essais de traction que des extensions simples. Comme néanmoins l'orthotropie est programmée en raideurs dans le code aux éléments finis Zebulon que nous avons utilisé, il faudra souvent passer de l'un à l'autre.

(c) Passage de la matrice C à la matrice S

posons :

$$S = \begin{bmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{bmatrix}$$

C est obtenue par inversion de S soit :

$$C = \begin{bmatrix} A^{-1} & 0 \\ 0 & B^{-1} \end{bmatrix}$$

avec :

$$A^{-1} = \frac{{}^t\text{Co}(A)}{\det(A)}$$

Co(A) est la matrice des cofacteurs de A, et :

$$B^{-1} = \begin{bmatrix} \frac{1}{S_{44}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{S_{55}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{S_{66}} \end{bmatrix}$$

ANNEXE V.B

PROPRIETES DES MATERIAUX CELLULAIRES

V.B.1 Présentation des matériaux cellulaires

Les matériaux cellulaires sont connus depuis toujours car ils sont largement représentés dans le règne animal ou végétal. On peut citer comme exemple le bois, l'os et les nids d'abeilles qui ont d'ailleurs donné leur nom aux structures alvéolaires unidirectionnelles.

En plus de ces matériaux **naturels** l'homme en a créé de nouveaux, **artificiels**, à partir de polymères, de céramiques ou de métaux.

Les principales applications des matériaux cellulaires résultent de leurs propriétés spécifiques comparées dans la figure V.B.1 pour diverses classes de matériaux.

- Isolation thermique, grâce à une faible conductivité.
 - Emballage et dissipation d'énergie, grâce à leur légèreté et à l'énergie importante qu'ils dissipent en cas d'écrasement.
 - Éléments de flottaison en combinant une faible densité et une porosité fermée.
 - Éléments de structure grâce à d'excellentes propriétés mécaniques spécifiques (C'est à dire rapportées à leur masse volumique). Ainsi le bois et tous les matériaux cellulaires à anisotropie marquée comme les nids d'abeille se prêtent très bien à des applications structurales, dans la construction ou l'aéronautique par exemple.
 - Supports de catalyseurs en nids d'abeille céramiques ou métalliques grâce à leur grande surface spécifique.
- On peut par ailleurs distinguer deux grandes classes de matériaux alvéolaires artificiels:
- Les mousses, généralement isotropes, à porosité ouverte ou fermée.
 - les "nids d'abeille", unidirectionnels, très anisotropes. Une coupe orthogonale à la direction des canaux définit alors la géométrie de la structure.

Comme les supports de catalyseurs métalliques ou céramiques appartiennent à cette catégorie, nous allons présenter quelques résultats généraux sur les propriétés mécaniques des nids d'abeilles.

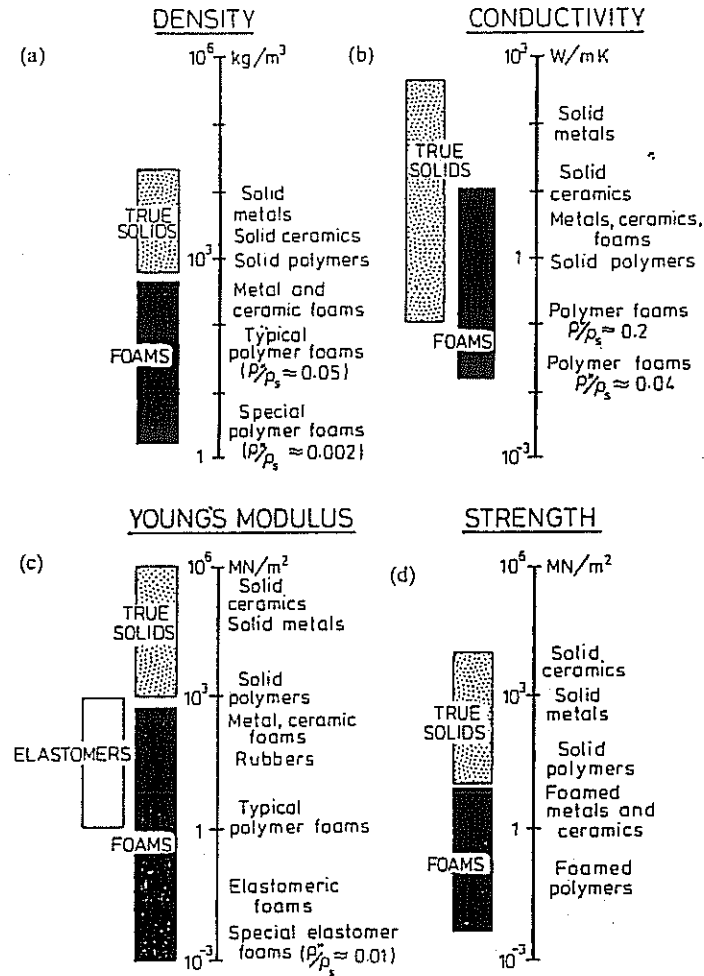


Fig. V.B.1 Propriétés comparées des solides cellulaires par rapport aux matériaux dont ils sont constitués (d'après Ashby, Gibson 88).

V.B.2 Comportement mécanique d'une structure en nid d'abeille

La manière d'aborder l'étude du comportement mécanique des nids d'abeille dépend essentiellement de l'application envisagée. Ainsi, pour un amortisseur de chocs, on s'intéressera plutôt au comportement en compression dans la direction de sollicitation et ce dans le domaine non-linéaire. Pour un élément de structure, on regardera plutôt les propriétés élastiques ainsi que les surfaces d'écoulement ou d'instabilité, dans un souci de dimensionnement. Ce problème peut devenir d'ailleurs très complexe en sollicitation multiaxiale car les modes de déformation sont alors difficiles à prévoir.

Dans le cas du monolithe de pot catalytique, on s'intéressera avant tout au comportement thermoélastique ainsi qu'éventuellement au comportement en fluage, ou même en fatigue-fluage. Dans tous les cas, la prise en compte de l'anisotropie est indispensable et justifie une étude du comportement suivant les directions d'anisotropie.

Le cadre formel adopté est celui de l'élasticité anisotrope, décrit dans l'annexe V.A, indispensable pour obtenir la réponse de la structure à un chargement complexe. Ainsi, à chaque fois que l'on se réfèrera à un module d'Young E_i suivant la direction i il s'agira de l'inverse de la complaisance du solide suivant l'axe i , soit $1/S_{ii}$.

Les nids d'abeille *stricto sensu* sont constitués d'un réseau périodique de cellules prismatiques. Leur périodicité, analogue à celle des matériaux cristallins, autorise des calculs analytiques basés sur la mécanique des poutres. Ashby et Gibson (88) ont étudié en détail le comportement des nids d'abeilles hexagonaux, les plus répandus, caractérisés par leur géométrie (l'élancement t/l par exemple) et la famille rhéologique à laquelle se rattache le matériau constituant les parois. On distingue ainsi les solides élastomériques (polymères) des solides élastoplastiques (métaux, cellulose) et élastiques-fragiles (céramiques, verres). Par ailleurs, ils ont appliqué leur méthode aux réseaux carrés et triangulaires, fréquemment adoptés pour des monolithes céramiques.

L'anisotropie est prise en compte en distinguant le comportement dans le plan des cellules du comportement hors plan.

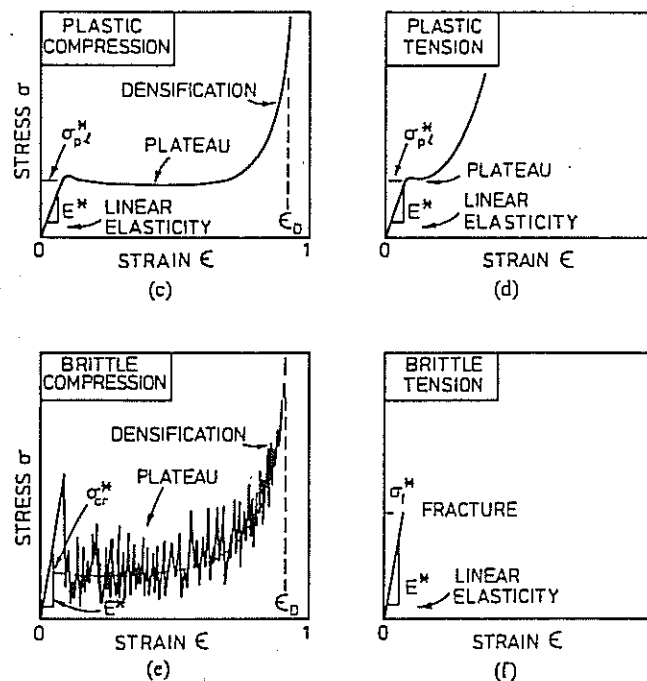


Fig. V.B.2 Comportement en traction et compression de solides alvéolaires constituées d'un matériau élastoplastique (c, d) ou élastique fragile (e, f) (d'après Ashby, Gibson 88).

(a) Comportement dans le plan des cellules

(i) Solide élastoplastique

En sollicitation uniaxiale (figure V.B.2-c, d-) on peut observer un domaine d'élasticité linéaire encadré par deux plateaux à contrainte constante. En compression, le plateau

correspond à l'effondrement des cellules par flambement élastique ou plastique. Au delà d'une certaine déformation critique, il y a *densification* et les contraintes de compression augmentent rapidement. En traction, le plateau est nettement plus réduit et correspond à l'alignement des cellules suivant l'axe de sollicitation jusqu'à ce que les parois se touchent.

(ii) Solide élastique fragile

On a un comportement analogue à celui du solide élastoplastique (figure V.B.2-e, f-) bien que les mécanismes de déformation soient très différents; ainsi le plateau en compression, en dents de scie, correspond à l'endommagement de la structure par rupture fragile des parois des cellules. En traction par contre, il n'y a plus de plateau : La structure casse.

Dans les deux cas, c'est le travail W dissipé pendant le plateau plastique – l'aire sous la courbe $\sigma-\epsilon_{in}$ – qui fait des nids d'abeilles de bons absorbeurs d'énergie en cas de chocs.

(iii) Anisotropie

Si les structures hexagonales sont plutôt isotropes (isotropie parfaite pour l'hexagone régulier), ce n'est certes pas le cas pour d'autres géométries de cellules.

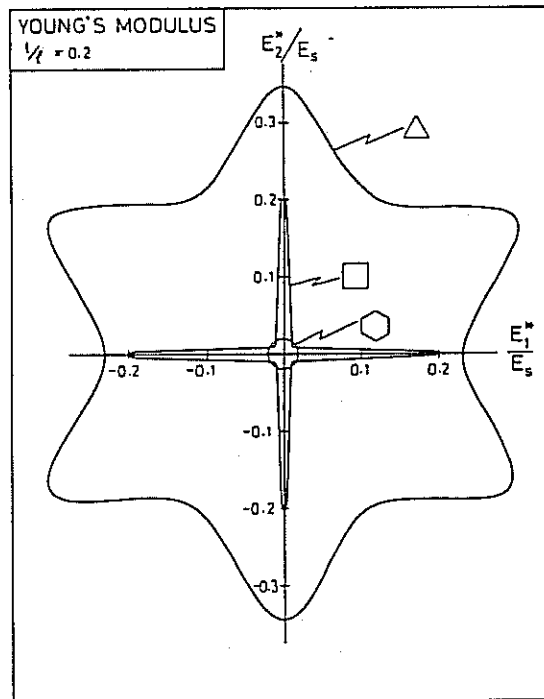


Fig. V.B.3 Diagramme polaire représentant les modules d'Young apparents suivant toutes les directions du plan pour divers types de motifs de cellules (hexagonal, triangle, carré) (d'après Ashby, Gibson 88).

Un diagramme polaire des modules d'Young E_i (figure V-B.3) dans le plan des cellules pour 3 géométries (triangulaires, carrées et hexagonales) met ainsi en évidence des différences flagrantes. Les modules ont été calculés pour un même rapport $t/l = 0,2$. On peut observer une

anisotropie très marquée pour la géométrie carrée alors que la maille triangulaire est à la fois plus isotrope et plus rigide. Le nid d'abeille formé d'hexagones réguliers est isotrope dans le plan et beaucoup moins rigide que ses homologues. Il est intéressant de corréler ces résultats aux modes de déformation associés. Dans le cas des cellules hexagonales, les parois travaillent en flexion, tout comme dans le cas d'une maille carrée sollicitée suivant une diagonale : la rigidité est alors faible. La trame triangulaire (tout comme la trame carrée) (figure V.B.4), sollicitée suivant ses directions principales, voit ses parois sollicitées en traction ou en compression simples : La rigidité est donc élevée.

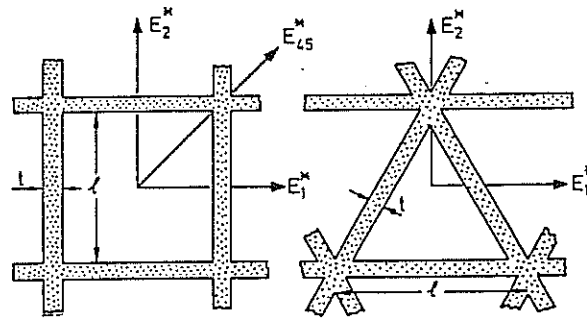


Fig. V.B.4 motifs triangles ou carrés (d'après Ashby, Gibson 88).

Schématiquement, E_t/E_s est proportionnel à $(t/l)^3$ quand il y a flexion, à (t/l) quand il y a traction ou compression. Ainsi le diagramme polaire associé aux géométries d'alvéoles des pots catalytiques étudiés devrait se situer entre celui des carrés et celui des triangles mais seule une étude des modes de déformation permettra de trancher. En effet, on peut imaginer la sensibilité des caractéristiques mécaniques à de légères variations géométriques susceptibles de provoquer des flexions locales qui réduiraient de manière drastique la rigidité de l'ensemble.

(b) Comportement hors plan

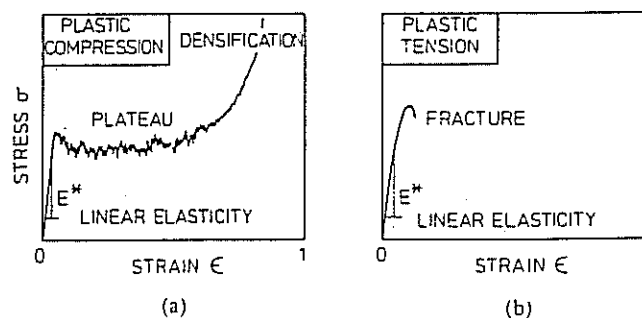


Fig. V.B.5 Comportement en traction ou en compression suivant la direction principale d'anisotropie d'un nid d'abeilles (d'après Ashby, Gibson 88).

Dans la direction 3, on retrouve le comportement du matériau constituant la structure. Le module d'Young E_3 est égal à celui du matériau normalisé par le densité relative du matériau alvéolaire.

En traction le comportement est élastique-plastique (figure V.B.5). La ductilité est faible comme dans le cas des matériaux fragiles. En compression on retrouve un plateau à σ constant suivi par une densification comme précédemment.

Ces plateaux en compression montrent que les matériaux cellulaires sont de bons absorbeurs d'énergie lors de chocs.

CHAPITRE VI

CALCULS DE STRUCTURE

VI.1 Etude des sollicitations	318
VI.2 Analyse de la répartition des phases	320
VI.2.1 Modélisation géométrique de l'enroulement	320
V.2.2 Répartition des phases.....	321
VI.2.3 Validation par analyse d'image.....	326
VI.3 Calculs de structures en élasticité	331
VI.3.1 Calculs d'école	331
VI.3.2 Vers la réalité.....	336
VI.3.3 Jouer sur la répartition des phases	336
ANNEXE VI.A Mesure de température dans un monolithe métallique	341
CONCLUSIONS	342

CHAPITRE VI

CALCULS DE STRUCTURE

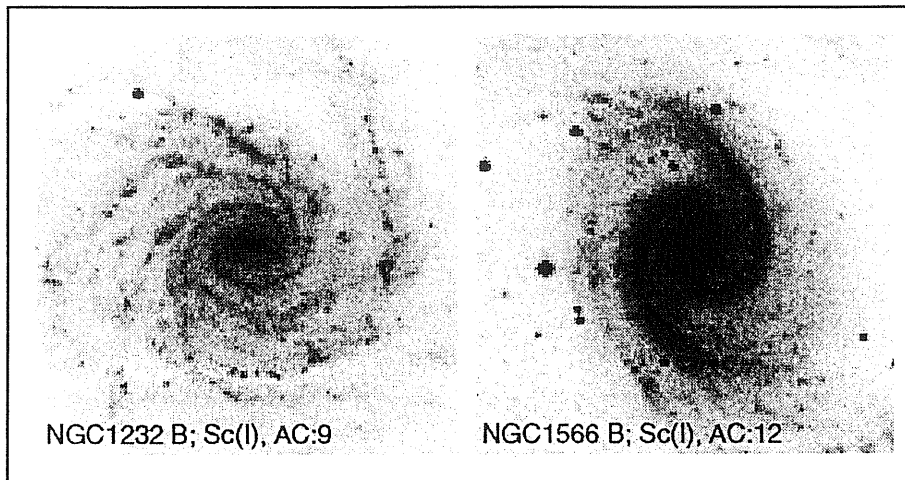


Fig. VI.0 Galaxies spirales. Changement d'échelle?

CHAPITRE VI

CALCULS DE STRUCTURE

Les objectifs de ce chapitre sont de mettre en place les outils descriptifs et calculatoires susceptibles de permettre la détermination de moyens concrets pour réduire les effets de la fatigue thermomécanique sur les structures pour pots catalytiques.

Il nous faut cependant, dans un souci de réalisme, caractériser de manière plus précise les sollicitations auxquelles la structure est soumise en service. Ce sera l'objet du chapitre VI.1.

Ensuite, nous allons déterminer les lois de répartition des phases (Conf.1 ou Conf.2) dans un monolithe métallique spirale relativement aux paramètres de dimensionnement du feuillard ondulé. Ceci permet d'envisager des calculs élastiques réalistes sur des monolithes métalliques spirales.

Enfin nous fournirons des résultats de base sur le comportement thermoélastique de disques orthotropes.

VI.1 ETUDE DES SOLLICITATIONS

Introduction

Les champs thermiques dans les pots catalytiques métalliques sont mal connus, malgré des tentatives de modélisation du comportement thermochimique du réacteur catalytique, principalement pour les pots catalytiques en céramique. On nous y présente des champs thermiques en régime transitoire ou permanent, mais sans véritable vérification expérimentale. Pourtant, comme nous l'avons souligné tout au long de cette étude, la connaissance précise des champs thermiques se développant dans les pots catalytiques est un facteur déterminant pour leur conception et leur fabrication: En effet, le choix d'un matériau (propriétés mécaniques, résistance à l'oxydation) dépend tout autant des températures de fonctionnement moyennes et extrêmes, que des niveaux de contrainte ou de déformation. Nous avons examiné dans le chapitre II les effets microstructuraux du vieillissement thermique, et dans le chapitre IV ses effets mécaniques. Dans le chapitre III nous avons aussi étudié l'influence de la température sur les propriétés mécaniques du matériau constituant le monolithe et, dans le chapitre V, sur le comportement de l'élément de structure. Il reste maintenant à étudier l'effet macroscopique des distributions de température sur les champs de contraintes et déformations dans le monolithe.

Les essais que nous avons réalisés visent ainsi à **collecter des données thermiques** pour diverses conditions de fonctionnement; de plus, nous avons voulu, en continuité avec les études sur les écoulements gazeux dans les pots catalytiques, observer l'**influence de certains paramètres de fabrication** tels que la géométrie du cône d'entrée ou l'isolation thermique sur la distribution des températures au sein du monolithe.

Nous avons été particulièrement attentifs à l'instrumentation et au dispositif expérimental d'une part pour essayer de mesurer réellement les températures du support et non pas celles des gaz, d'autre part pour assurer une symétrie maximale de l'écoulement, qui est une des hypothèses de base pour interpréter nos mesures. Un grand nombre de thermocouples a par ailleurs été utilisé pour permettre une bonne résolution spatiale.

Le détail de cette étude est fourni dans la publication présentée au congrès SAE (Society of Automotive Engineers) à Détroit en février 1993, et présentée en Annexe. (VI.A). Rappelons en les conclusions.

Conclusions

Cette étude des champs thermiques dans un pot catalytique métallique spirale s'est volontairement limitée au plan expérimental.

Nous avons pu mettre en évidence deux modes d'amorçage des catalyseurs : Dans le cas d'une variation lente, quasi-statique de la température d'entrée des gaz d'échappement, l'allumage se produit d'aval en amont contrairement à ce que l'on peut voir lors de changements brutaux (accélération, chocs thermiques), corroborant des approches numériques.

Par ailleurs, les niveaux de températures observés ont été très tributaires des conditions de fonctionnement des bancs d'essai. Ainsi, lors des essais effectués sur le premier banc équipé d'un réchauffeur externe et fonctionnant à un ralenti soutenu, les températures de coeur n'ont pas excédé 600°C pour 450°C à la périphérie. Dans le cas d'un fonctionnement normal mais soutenu ces températures ont respectivement atteint 950°C et 800°C. Après des coupures d'allumage de durée et fréquences variables, les zones chaudes du monolithe ont dépassé 1150°C sans dommage pour la structure.

Enfin, l'influence des diverses configurations d'essai a été surtout visible lors des essais à fort débits gazeux et régimes transitoires, pour ce qui concerne la géométrie du diffuseur, alors que isolation et ventilation ont joué un rôle significatif pendant tous les essais. Le diffuseur optimisé réduit les gradients périphériques en augmentant légèrement les températures de coeur du monolithe. Cette configuration est cependant moins avantageuse que le cône à 45° pour l'allumage du catalyseur lors d'une phase d'homologation ce que nous avons vérifié par des mesures de dépollution.

L'isolation a joué un rôle dont on peut se demander s'il est favorable : Il réduit certes les gradients périphériques mais rend le monolithe plus chaud de 10 à 50°C suivant le mode de fonctionnement ce qui au vu des températures atteintes peut être néfaste du point de vue matériau (tenue mécanique, oxydation) et surtout wash-coat dont les cristaux coalescent à haute température ce qui entraîne une perte de surface spécifique et donc d'efficacité de conversion. La ventilation aggrave les gradients radiaux périphériques de manière très sensible (augmentation de 100%).

VI.2 ANALYSE DE LA REPARTITION DES PHASES

VI.2.1 Modélisation géométrique de l'enroulement

La tôle lisse décrit une courbe en spirale définie en coordonnées polaires par une relation affine entre le rayon r^l et l'angle θ :

$$r^l = R_0 + \frac{\theta \cdot e}{2\pi} \quad (VI.1)$$

R_0 est le rayon initial de la spirale, e est l'épaisseur (ou l'amplitude) de l'ondulé. On en déduit l'abscisse curviligne $s(\theta)$:

$$s = \int r d\theta = R_0 \theta + \frac{\theta^2 e}{4\pi} \quad (VI.2)$$

On peut alors exprimer θ et r en fonction de s .

L'ondulé est aussi décrit en coordonnées polaires en ajoutant à l'expression précédente un terme périodique de période L , le pas, et d'amplitude e , l'épaisseur. Pour des raisons de commodité, nous avons choisi une fonction sinusoïdale, d'où :

$$r^o = r^l + r^p \quad \text{et} \quad r^p = \frac{1}{2} e \left(1 - \cos \left(\frac{2\pi s'}{L} \right) \right) \quad (VI.3)$$

s' étant l'abscisse curviligne correspondant à $(R_0 + e/2)$, soit :

$$s' = \left(R_0 + \frac{e}{2} \right) \theta + \frac{\theta^2 e}{4\pi} \quad (VI.4)$$

A partir de ces relations on peut donc dessiner un monolithe d'un nombre arbitraire de cellules (figure VI.1).

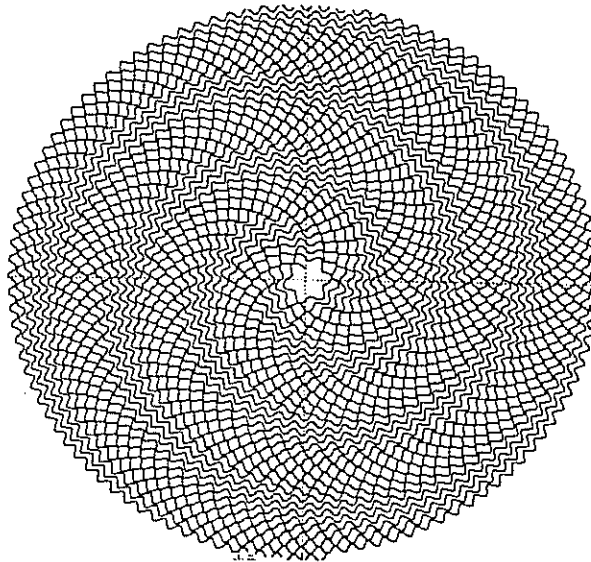


Fig VI.1 Tracé de l'ondulé pour un monolithe de pas $L=2,66\text{mm}$, d'amplitude $e=1,23\text{mm}$ et 4000 cellules.

V.2.2 Répartition des phases

i) *Etude préliminaire* L'existence des deux configurations est liée au déphasage progressif introduit à chaque tour de l'enroulement. Une première approche pour déterminer la répartition des phases dans le monolithe consiste donc à découper la spirale qui décrit la tôle lisse en intervalles de longueur L , la période de l'ondulation, définissant ainsi une suite de points correspondant à des abscisses curvilignes discrètes, toutes multiples de L .

On définit alors la suite croissante $\theta_n = \left(\frac{s}{L}\right)^{-1}(n)$.

Soit $B_i(r_i, \theta_i)$ déterminé par $i = \frac{s}{L}$ la position de la $i^{\text{ème}}$ base sur la spirale du lisse. Pour chaque point B_i on calcule l'abscisse curviligne $s(\theta(i)+2\pi)$ de B_i' , projection radiale de B_i sur la spire suivante (figure VI.2).

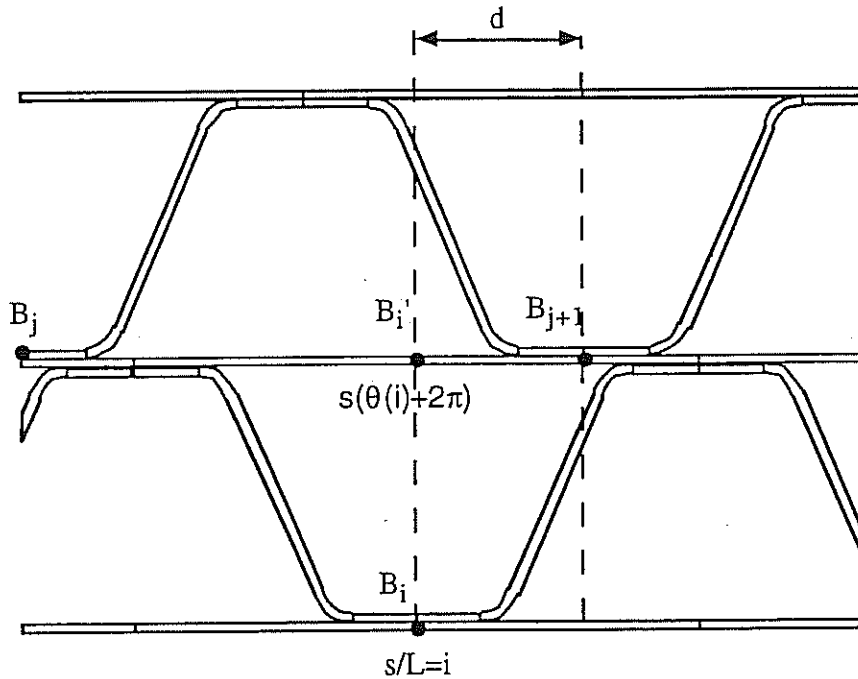


Fig. VI.2 Critère de proximité base projection de base. Si $d < L/4$, on est en phase. Autrement, on est en opposition de phase.

B_i' va être compris entre deux points d'abscisses curvilignes multiples de L , B_j et B_{j+1} .

Si B' est distant de ces points de moins de $\frac{L}{4}$ ($d < \frac{L}{4}$), alors on est plutôt en phase.

Entre $\frac{L}{4}$ et $\frac{L}{2}$, on est plutôt en opposition de phase.

Formellement on pose $a(i) = \frac{s(\theta(i) + 2\pi)}{L}$

Si $a(i) - E(a(i)) = 0$, on est en phase strictement.

Si $a(i) - E(a(i)) = \frac{1}{2}$, on est en opposition de phase strictement.

Pour écrire le critère on pose $C(i) = \text{Min}[a(i) - E(a(i)), 1 - a(i) + E(a(i))]$

Si $C(i) \leq \frac{1}{4}$, on est en phase, autrement on est en opposition de phase. On peut noter que le critère est symétrique et ne privilégie aucune des deux configurations en particulier.

A chaque point B_i ainsi traité, on affecte un paramètre valant 0 ou 1 suivant que l'on est en phase ou en opposition de phase. Cela permet de représenter graphiquement la répartition des phases en ne visualisant que les bases B_i correspondant à l'une ou l'autre disposition de cellules (figure VI.3). L'application de ce modèle ne conduit pourtant à aucun résultat probant puisqu'il ne met en évidence aucune répartition macroscopique de phases telle que le suggère l'observation visuelle. Il faut donc raffiner l'analyse du déphasage.

ii) *Calcul du déphasage* Le modèle précédent ne prenait pas en compte la déformation de l'ondulé sous l'effet de la courbure. Or l'observation d'un monolithe (réel ou dessiné suivant la procédure définie précédemment) montre bien que les points de contacts "externes" de l'ondulé avec le lisse sont plus distants les uns des autres que les points de contacts "internes".

On peut alors définir de manière récurrente deux suites, celle des *pas internes* et celles des *pas externes*, ainsi que les séries associées qui fournissent l'abscisse curviligne (donc la position) des points de contact entre lisse et ondulé (figure V.4). On a alors :

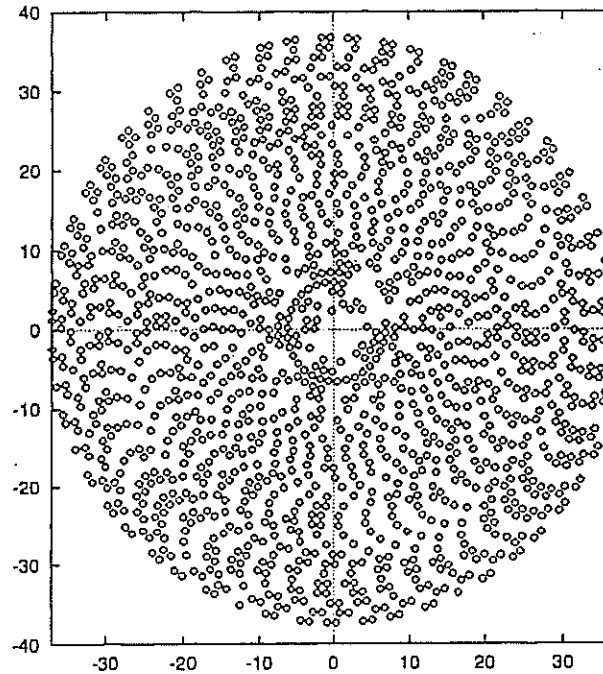
$$u_n^e = L \left(1 + \frac{e}{2r(S_{n-1})} \right) \quad (VI.5)$$

$$u_n^i = L \left(1 - \frac{e}{2r(S_{n-1})} \right) \quad (VI.6)$$

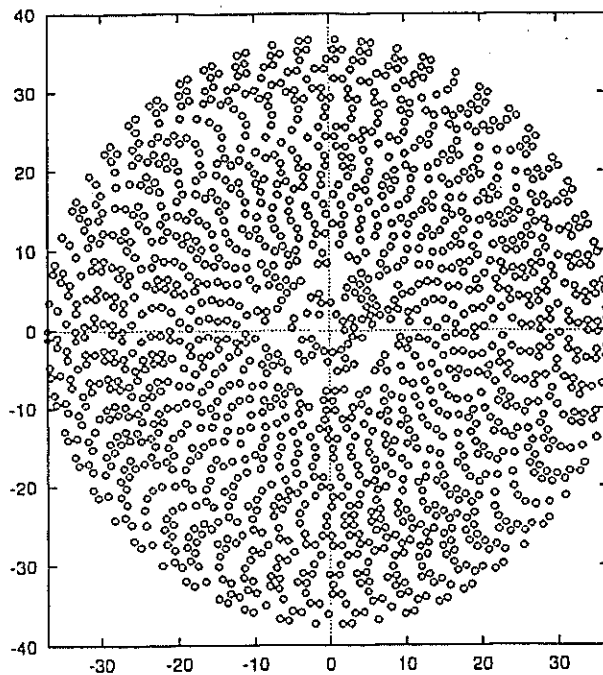
$$^eS_n = ^eS_{n-1} + u_n^e \quad (VI.7)$$

$$^iS_n = ^iS_{n-1} + u_n^i \quad (VI.8)$$

eS_n et iS_n sont les séries associées respectivement à u_n^e et u_n^i . Elles correspondent à des abscisses curvilignes sur une spirale de rayon initial R_0 .



-a-



-b-

Fig.VI.3 Représentation graphique des zones en phase -a- et en opposition de phase -b- déterminées par le critère proximité base-projection de base. Aucune répartition macroscopique n'est mise en évidence.

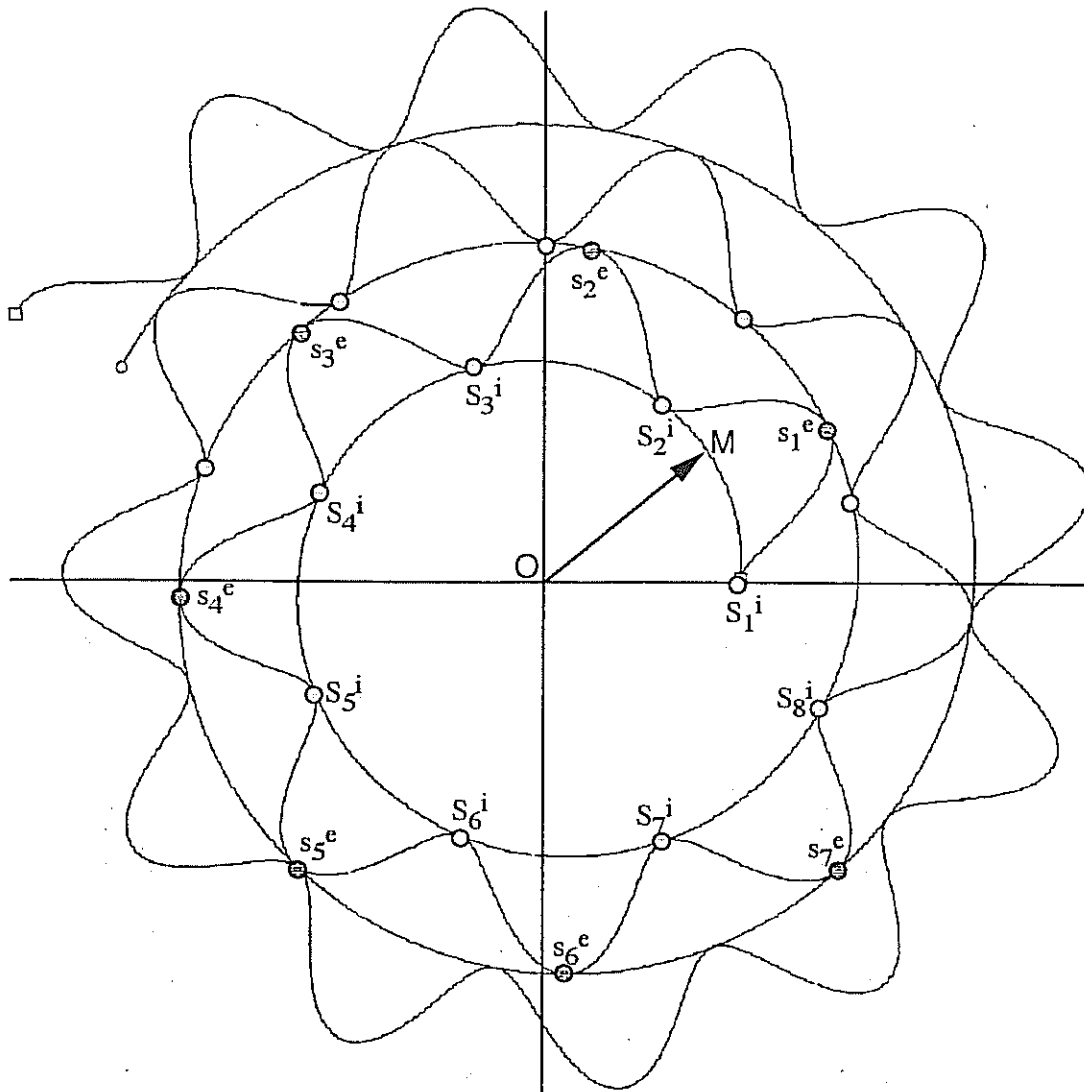


Fig. VI. 4 Visualisation de la suite des bases et des sommets.

On peut voir que e_{u_n} tend asymptotiquement vers L quand n augmente par valeurs supérieures, contrairement à i_{u_n} qui tend vers L mais par valeurs inférieures.

Après avoir calculé par récurrence tous les u_n et les S_n on examine chaque point matériel correspondant à un sommet en recherchant la base la plus proche sur la spire suivante.

En utilisant un critère de proximité base-sommet (PBS) analogue au critère précédent, on peut alors parvenir à différencier les zones plutôt en phase des zones plutôt en opposition de phase.

Sur la figure VI.5 on peut voir l'illustration de cette partition. Les points dessinés correspondent physiquement aux sommets des cellules qui sont en phase avec la cellule de la couche supérieure (Configuration 2).

En étudiant la distribution des phases pour diverses valeurs du rapport L/e on peut se rendre compte que ces dernières se répartissent généralement en spirales, comme on pouvait le deviner à l'oeil nu. Toutefois l'orientation et la multiplicité des branches ne sont pas constantes et dépendent de L/e . Ainsi en faisant croître L/e on passe d'une spirale à 3 branches tournant dans le sens des aiguilles d'une montre à une spirale à 2 branches tournant dans le sens opposé. Entre les deux, se situe une distribution avoisinant le désordre parfait.

Une étude plus approfondie a permis de préciser le rôle crucial du rapport L/e . On peut en dégager 2 résultats fondamentaux:

Quand L/e vaut une des valeurs discrètes $2\pi/n$, la distribution des cellules passe par un état d'ordre maximal : Chaque phase est répartie en n secteurs (les bras des spirales sont droits) comme on peut le voir sur la figure VI.5 pour diverses valeurs de n (2 et 3).

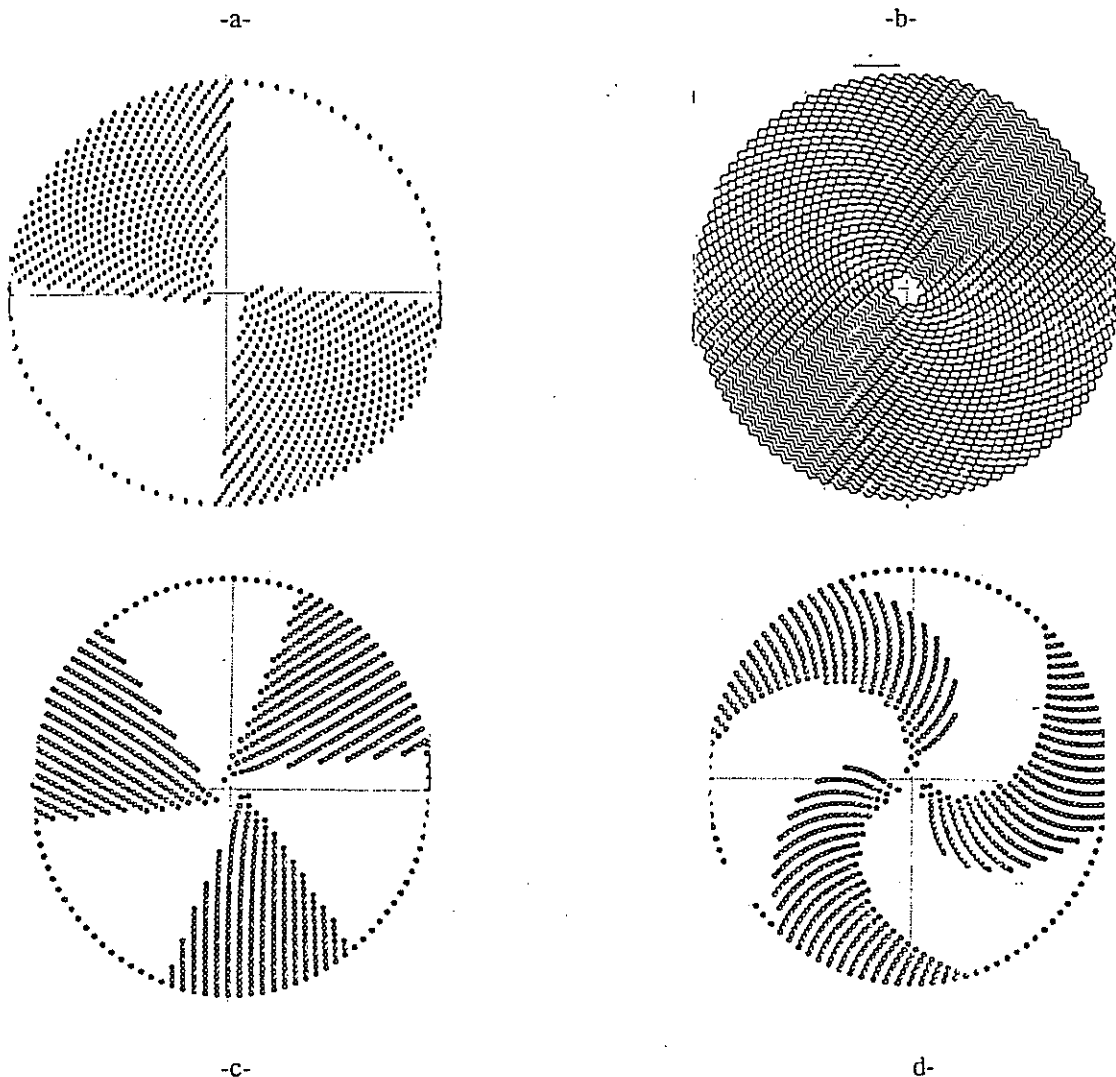


Fig. VI.5 Répartition des phases en utilisant le critère proximité base-sommet (PBS). Les carrés représentent les cellules dont le sommet est en phase avec la cellule au dessus d'elle. En a) et b), on a la répartition pour $L/e = 2\pi/2$, en secteurs, ainsi que le tracé du monolithe correspondant. En c), on a la répartition pour $L/e = 2\pi/3$ et en d) la répartition pour un rapport L/e intermédiaire. On obtient bien une répartition en spirale comme observé précédemment.

Entre deux de ces valeurs discrètes les secteurs se transforment en bras spiralés de plus en plus incurvés et fins jusqu'à atteindre un *désordre parfait* correspondant à un mélange homogène de cellules.

Si l'on fait croître L/e , des bras spiralés réapparaissent mais d'une multiplicité supérieure et d'orientation opposée. Cette évolution est résumée dans la figure V.6.

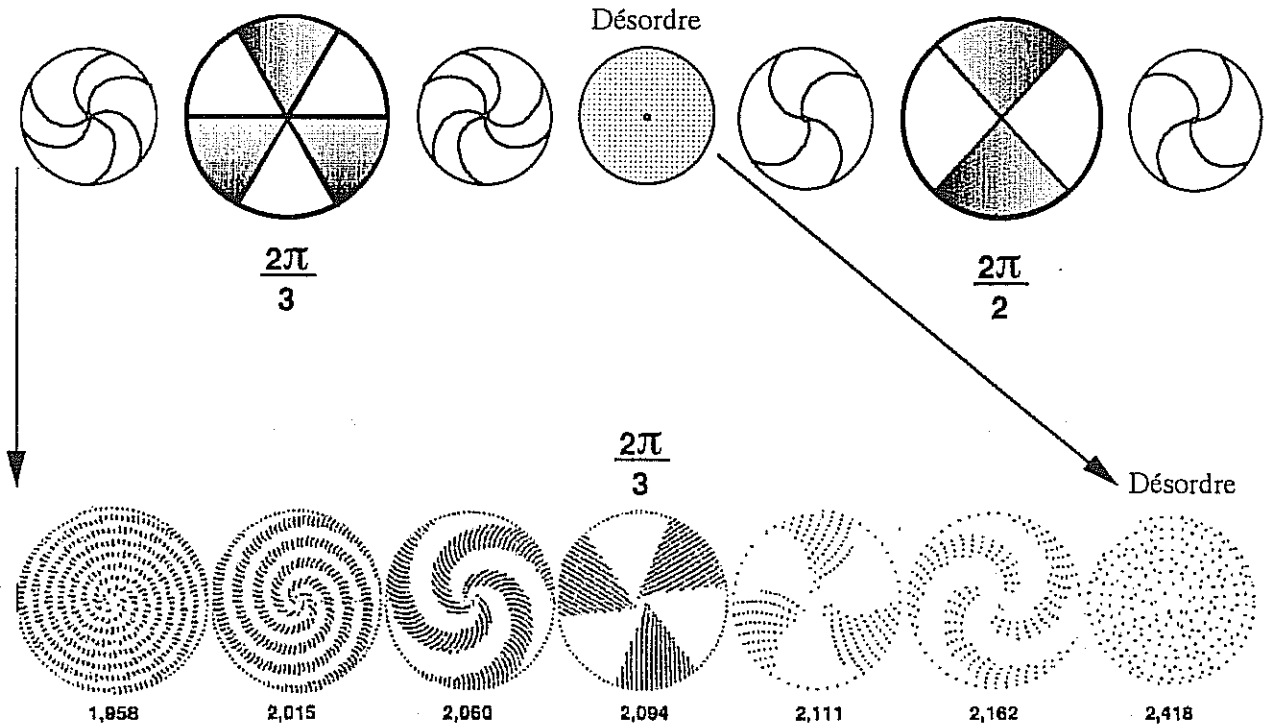


Fig.V.6: Evolution de la répartition des phases pour des valeurs croissantes de L/e .

VI.2.3 Validation par analyse d'image

Il va de soi que cette modélisation ne présente de véritable intérêt que si elle représente bien les enroulements spirales réels. Si l'observation à l'oeil nu nous suggère que cette description est correcte, nous ne pouvons nous en contenter car elle est trop subjective. Nous avons alors souhaité définir un critère objectif en faisant logiquement appel à la technique d'analyse d'images. L'idée initiale est de corrélérer l'aire d'une cellule, paramètre facilement accessible par analyse d'image, avec sa nature, en phase ou en opposition de phase avec ses voisins.

Bien qu'il n'y ait pas de bimodalité au sens strict en termes de distribution d'aires de cellules, un simple raisonnement géométrique permet de définir un critère. Si l'on considère un ensemble de cellules en phase on peut constater que leurs aires respectives sont analogues. En raison de la courbure que présente la tôle lisse, on peut distinguer deux types de cellules d'aires différentes : Les "grandes" et les "petites" (figure V.7), qui se différencient des "moyennes" correspondant aux cellules en phase. Si l'on colorie chaque cellule en fonction de son aire, on peut observer (dans les bons cas!) deux types

de zones: Des zones en damier où cohabitent "petites" et "grandes" cellules et des alignements radiaux de cellules "moyennes".

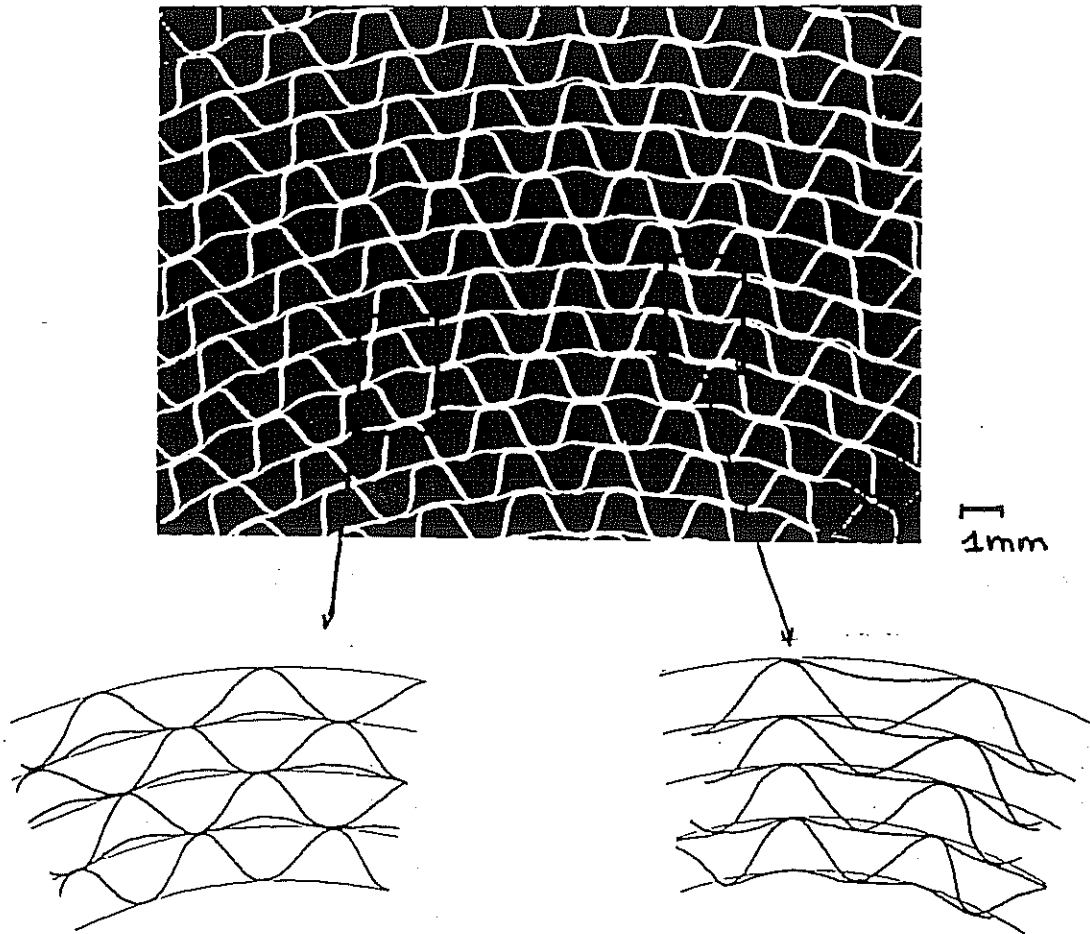
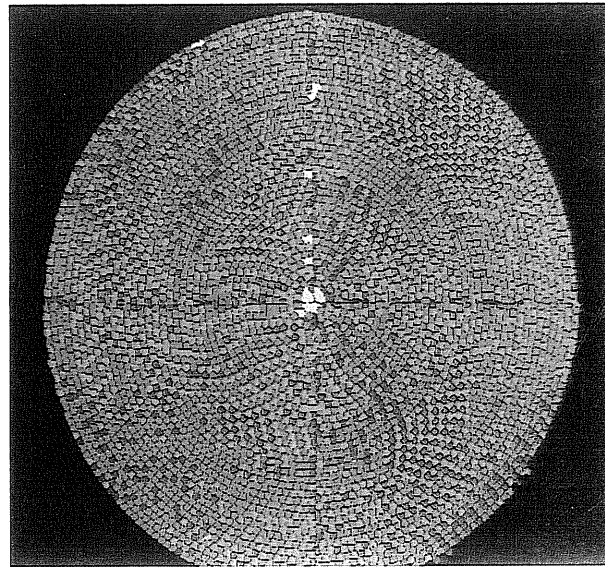


Fig. VI.7 : Critère de différenciation des cellules basé sur les aires. Les zones en opposition de phase (à gauche) sont caractérisées par une alternance de petites et grandes cellules. A droite, les zones en phase correspondent à une distribution homogène de cellules d'aire moyenne.

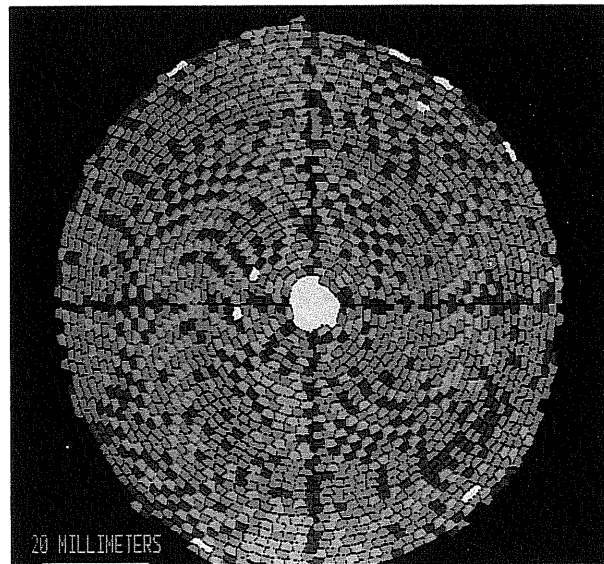
L'efficacité de cette technique est limitée par la phase de digitalisation, en raison du très grand nombre de cellules à traiter (plusieurs milliers). Nous avons été ainsi obligés de découper le monolithe en quartiers pour obtenir une résolution suffisante afin de mesurer les aires de cellules avec une précision permettant de distinguer les différentes phases. Cette pratique s'est d'ailleurs révélée insuffisante pour de fortes densités de cellules et néfaste pour la vision d'ensemble du monolithe car les calibrations peuvent être légèrement modifiées d'un quartier à l'autre.

En fait, les résultats ne sont suffisamment probants que pour les monolithes à grandes cellules pour lesquels on a une bonne résolution et les monolithes vieillissants dont les cellules déformées accentuent la différence entre configurations. Ainsi, le résultat est satisfaisant pour deux monolithes du commerce caractérisés par des rapports L/e différents (2 et 3) ce qui permet de valider le modèle.



CENTRE DES MATERIAUX PIERRE-MARIE FOURT ECOLE DES MINES DE PARIS

-a-



CENTRE DES MATERIAUX PIERRE-MARIE FOURT ECOLE DES MINES DE PARIS

-b-

Fig. VI.8 Résultat de l'analyse d'image sur deux monolithes du commerce. En haut (a) nous avons un monolithe dont le rapport L/e avoisine $2\pi/3$. On observe bien 3 branches spiralées de chacune des deux configurations. En bas, nous avons un monolithe dont le rapport L/e avoisine $2\pi/2$. On observe bien 2 branches spiralées.

On peut ainsi observer secteurs et spirales d'ordre 2 pour L/e proche de $2\pi/2$ soit à peu près 3 (forme "en S") (figure VI.8-b-) ou d'ordre 3 pour L/e proche de $2\pi/3$ soit à peu près 2 (nébuleuse à 3 branches)(figure VI.8-a-).

VI.2.4 Distribution de phases et localisation de la déformation

Maintenant que nous avons déterminé les règles de répartition des phases, on peut revenir sur le choix de la méthode d'analyse du problème (Ch V.1). Est-ce-que la distribution des phases joue effectivement un rôle concret sur la tenue de la structure?

Comme il n'est pas possible expérimentalement de mesurer les contraintes dans la structure et que la mesure des déformations élastiques est non moins délicate (Ambrosi 93), il ne nous reste que l'analyse post-mortem sur des monolithes sollicités mécaniquement ou thermomécaniquement.

Nous avons examiné deux monolithes testés sur banc moteur à l'Institut Français du Pétrole à des températures dépassant 1000°C pendant 24h, en cyclique. L'amplitude du cyclage est d'environ 50°C , la fréquence de 120 cycles par heure (30s/cycle). L'utilisation de la technique du scanner (tomodensimétrie X) permet d'examiner la pièce de manière non-destructive.

Cyclage entre 1000 et 1050°C

L'observation met en évidence trois zones d'effondrement disposées de manière symétrique autour de l'axe du monolithe (figure VI.9 -a-). Par ailleurs, la nature des zones en phase ou en opposition de phase est suggérée. Les zones en phase sont plus sombres et moins contrastées que les zones en opposition de phase qui constituent un damier assez net. L'examen de la pièce après découpe confirme l'analyse des clichés du tomodensimètre. Une analyse visuelle (figure VI.9 -b-) de la répartition des phases permet de déterminer le lieu d'apparition préférentielle des effondrements. Il s'agit de la périphérie (logiquement car c'est la zone la plus sollicitée), dans les bras des spirales des zones "dures", en opposition de phase.

Cyclage entre 1100 et 1150°C

La pièce est sévèrement endommagée : Décohésions, déformations plastiques importantes. On distingue toujours le coeur (quasi intact) de la périphérie, très endommagée, où l'on observe effondrements tangentiels multiples et décohésions radiales. Ces dernières ont surtout lieu dans les zones en opposition de phase ou aux jonctions zones en phase et en opposition de phase. Le nombre d'effondrements est élevé et l'on ne retrouve pas la symétrie d'ordre 3.

La zone centrale du monolithe est peu endommagée mais très déformée avec, cette fois-ci, une symétrie d'ordre 3. Le cylindre initial s'est "triangularisé", les pointes des triangles étant constituées par les zones en phase. Les zones en opposition de phase constituent les côtés des triangles. On peut observer que les décohésions les plus marquées ont lieu dans ces zones (figure VI.9 -c-). Ce résultat est à rapprocher des essais anisothermes réalisés sur éprouvettes de structure (figure V.37) qui soulignaient déjà le mauvais comportement en cyclage de la configuration en opposition de phase.

Nous n'avons pu observer d'autres pièces avec un rapport L/e différent mais il semble très probable que la répartition des phases "dures" et "molles" va jouer non seulement sur l'endroit où vont se localiser les déformations, mais aussi sur l'intensité de cette déformation. En effet, les zones en phase jouent un rôle particulier dans la mesure où elles résistent mieux à une compression biaxiée que la structure en opposition de phase, grâce à un coefficient de Poisson négatif en compression (figure V.33, V.36). Les zones en opposition de phase supportent très mal d'être déformées et finissent soit par se cisailer (cela dépend des microstructures voisines), soit par subir un flambement tangentiel plastique conduisant à un effondrement, soit par se rectangulariser sous l'effet des contraintes radiales (figure V.35).

La modélisation géométrique du monolithe a permis de déterminer la loi de répartition des zones en phase et en opposition de phase dans un monolithe métallique spirale. Le paramètre géométrique qui contrôle la répartition est le rapport L/e , c'est à dire le pas de l'ondulation divisé par son amplitude. Pour des valeurs discrètes valant $\frac{2\pi}{n}$ avec n entier, la répartition des phases se fait en secteurs. Lorsque l'on s'écarte de ces valeurs critiques, les secteurs se transforment en bras spiralés dont la multiplicité dépend de l'entier n correspondant au rapport $\frac{2\pi}{n}$ le plus proche. Cette modélisation a été validée par analyse d'images.

Fig. VI.9 -a- Expertise d'un monolithe cyclé entre 1000 et 1050°C au tomodynamètre X (scanner). Mise en évidence de zones effondrées avec une symétrie d'ordre 3, la même qu'induit le rapport L/e . Le découpage du monolithe a permis de confirmer et préciser les informations fournies par le scanner (VI.19 -b-).

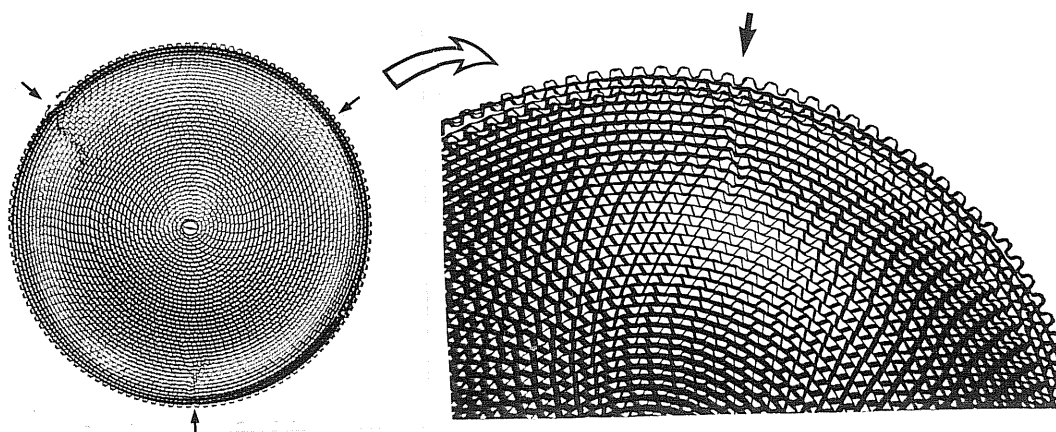


Fig. VI.9 -b- Coupe transverse (par électroérosion) d'un monolithe cyclé entre 1000 et 1050°C. On peut constater une localisation de la déformation tangentielle soit à la limite des zones en phase et en opposition de phase, soit au sein même de ces zones, ce qui est le cas pour la vue de droite : D'ailleurs, l'effondrement s'arrête sur une zone en phase.

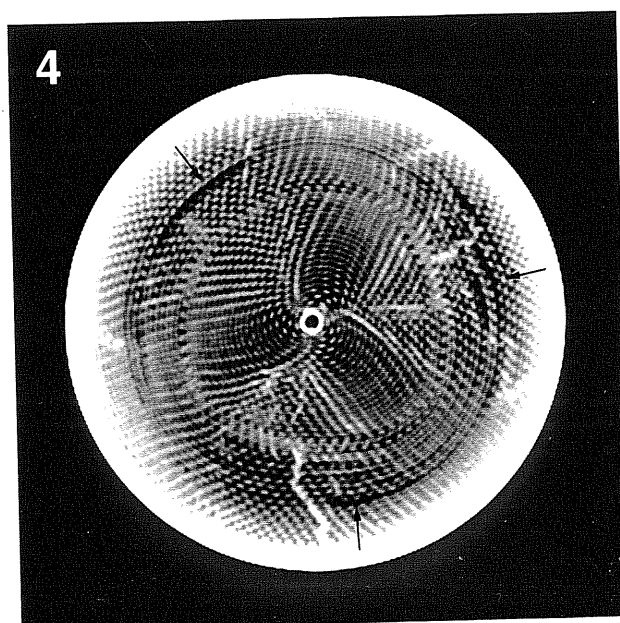


Fig. VI.9 -c- Expertise d'un monolithe cyclé entre 1110 et 1150°C. On peut observer sur cette coupe transverse effectuée à 20 mm de la face aval de la pièce la triangularisation de la zone centrale du monolithe, avec des décohésions significatives dans la zone en opposition de phase.

V.3 CALCUL DE STRUCTURE EN ELASTICITE

Avant de présenter des simulations complètes de la réponse thermomécanique d'un pot catalytique soumis à un chargement thermique réel, nous allons présenter quelques résultats simples sur des cas d'école qui permettent d'apprécier l'effet des variations des raideurs locales sur les contraintes et déformations dans un cas proche de la réalité.

VI.3.1 Calculs d'école : Disque orthotrope

Examinons en premier le problème d'un disque à orthotropie "polaire" (repère d'orthotropie tournant) soumis à un chargement thermique élémentaire, en l'occurrence un gradient thermique unitaire (figure VI.10). Deux approches sont adoptées : Une approche analytique et une approche numérique (Zebulon).

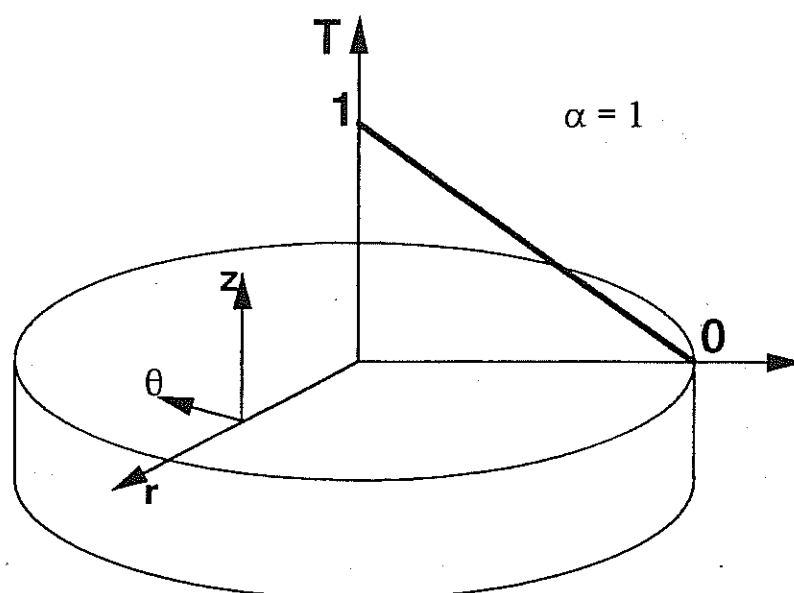


Fig. VI.10 Calcul d'école avec un disque à orthotropie polaire, soumis à un gradient thermique unitaire.

(a) Approche analytique

La résolution rigoureuse du problème est fastidieuse, même pour des champs thermiques simples (par exemple un palier central et un gradient périphérique). Dans notre cas nous avons choisi un champ thermique très simple. L'hypothèse de calcul la plus réaliste (par rapport au problème du pot catalytique), est celle des déformations planes généralisées. On autorise ainsi une déformation e_{zz} homogène non nulle.

On a alors :

. Hypothèse cinématique

Soit $u(r)$ le champ de déplacement radial. On a :

$$\varepsilon^{el} = \begin{pmatrix} u' - \alpha\theta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{u}{r} - \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (VI.9)$$

. Loi de comportement

$$\sigma = C\varepsilon^{el} = C(\varepsilon - \varepsilon^{th}) = C(\varepsilon - \alpha\theta) \quad (VI.10)$$

. Ecriture de l'équilibre

div $\sigma=0$, soit :

$$\frac{\partial \sigma_{rr}}{\partial r} + \frac{\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}}{r} = 0 \quad (VI.11)$$

On obtient alors une équation différentielle du deuxième ordre avec second membre en u :

$$r^2 u'' + ru' - \frac{C_{22}}{C_{11}} u = F(r) \frac{r^2}{C_{11}} \quad (VI.12)$$

avec

$$F(r) = (C_{11} + C_{12}) \frac{\partial \alpha\theta}{\partial r} + (C_{11} - C_{22}) \frac{\alpha\theta}{r} \quad (VI.13)$$

L'équation différentielle (VI.12) sans second membre est une équation dite d'Euler et admet comme solution :

$$u = \lambda r^p + \mu r^{-p} \quad (VI.14)$$

$$\text{avec } p = \sqrt{\frac{C_{22}}{C_{11}}}.$$

Pour un gradient thermique unitaire, l'expression T(r) est linéaire. et la résolution est simple, moyennant l'écriture des conditions aux limites ($\sigma_{rr}(a)=0$). On obtient :

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = \alpha TM \left[\frac{r}{a} - \left(\frac{r}{a} \right)^{p-1} \right] \\ \sigma_{\theta\theta} = \alpha TM \left[2 \frac{r}{a} - \left(\frac{-pC_{12} + C_{22}}{pC_{11} + C_{12}} \right) \left(\frac{r}{a} \right)^{p-1} \right] \end{cases} \quad (VI.15)$$

$$\text{Avec } M = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{4C_{11} - C_{22}}$$

De ces relations on peut déduire l'évolution de la contrainte tangentielle maximale $\max \sigma_{\theta\theta}$ en fonction du rapport $C_{rr}/C_{\theta\theta}$ (figure VI.11).

On peut noter que pour $C_{22}=C_{11}$, ce qui serait le cas pour un matériau isotrope ou isotrope transverse, $p=1$ et, pour la même sollicitation thermique, les profils de contraintes sont linéaires et $\sigma_{\theta\theta}(r=0) \neq 0$. La figure VI.12 représente ainsi le profil des contraintes radiales et tangentielles dans le cas d'un matériau isotrope. Une propriété étonnante des disques orthotropes est liée à p . Si p est différent de 1 (en l'occurrence inférieur), alors $\sigma_{\theta\theta}(r=0)$ devient nul et le minimum de $\sigma_{\theta\theta}$ est décalé vers l'intérieur du disque.

Le profil des contraintes radiales et tangentielles sur un rayon du disque pour les deux configurations est montré sur les figures VI.13 et VI.14 (on pourra noter les échelles différentes). On peut noter que de la configuration 1 à la configuration 2, $\max \sigma_{\theta\theta}$ diminue d'un facteur 5. La contrainte radiale maximale $\max \sigma_{rr}$ quant à elle diminue de manière beaucoup plus significative (facteur 50), au détriment toutefois des déformations radiales qui sont plus importantes pour la configuration 2.

(b) Approche numérique

i) *Implantation* Les calculs numériques ont été réalisés à l'aide du code aux éléments finis Zébulon. Pour les calculs axisymétriques, le choix des axes est différent : Il respecte l'orientation de la structure dans le repère local r, θ, z .

Les jeux de coefficients choisis correspondent aux structures idéales : Rappelons les résultats dans un tableau avec de surcroît la correspondance dans le repère local et avec les conventions ZeBuLoN.

Repère initial	Conf. 1	Conf.2	Repère local	ZeBuLoN
C_{11}	8385	8385	$C_{\theta\theta}$	Y3333
C_{12}	147	5.61	$C_{r\theta}$	Y3311
C_{22}	428	4.87	C_{rr}	Y1111
C_{33}	18960	18960	C_{zz}	Y2222
C_{13}	2560	2784	$C_{z\theta}$	Y2233
C_{23}	172	3.14	C_{rz}	Y1122
C_{44}	2995	2995	$C_{r\theta rz}$	Y1212
C_{55}	4000	4000	$C_{z\theta z\theta}$	Y2323
C_{66}	210	210	$C_{r\theta r\theta}$	Y3131

Tab. VI.1 Valeurs numériques des coefficients orthotropes utilisés pour les calculs de disques.

ii) *Vérification* Afin de nous assurer de la bonne exécution par le code des calculs élastiques orthotropes, nous avons comparé sur un disque orthotrope soumise à un chargement mécanique simple les résultats de Zebulon et ceux du calcul analytique. On exerce une pression extérieure $P = 1$ Mpa sur le monolithe que l'on suppose entièrement constitué de la configuration 1. Le calcul analytique suppose le cylindre infini : On résoud en déformations planes. La comparaison des deux calculs est satisfaisante à 0.01 % près.

iii) *Disque orthotrope soumis à un chargement thermique* On trouve les mêmes résultats qu'avec le calcul analytique.

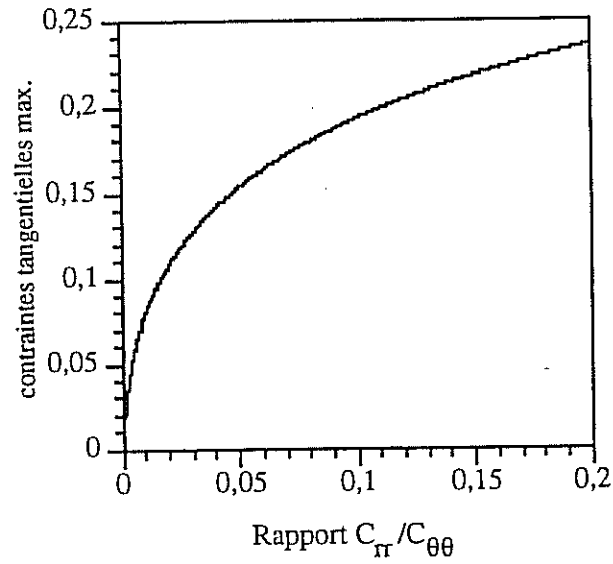


Fig. VI.11 Evolution de la contrainte tangentielle maximale en périphérie en fonction du rapport d'anisotropie $C_{\pi}/C_{\theta\theta}$.

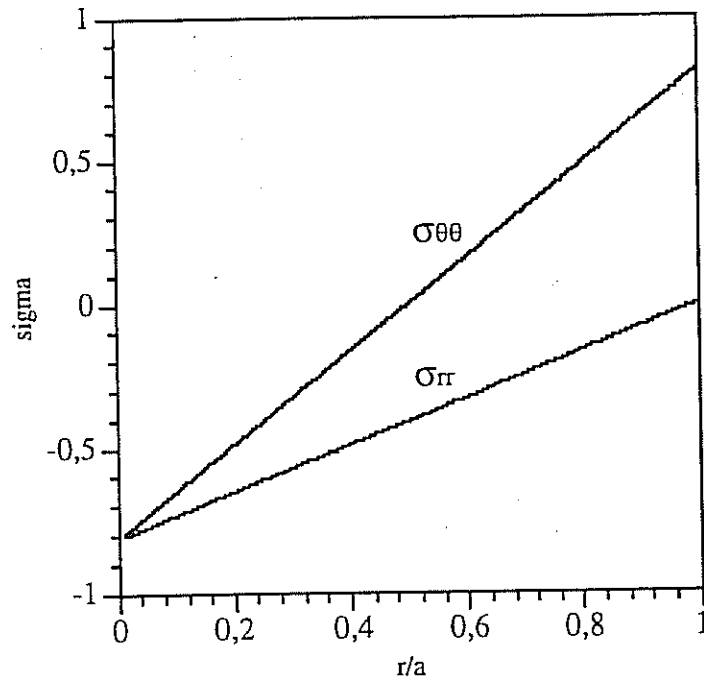


Fig. VI.12 Profil des contraintes radiales et tangentielles dans un disque isotrope soumis à un gradient thermique unité.

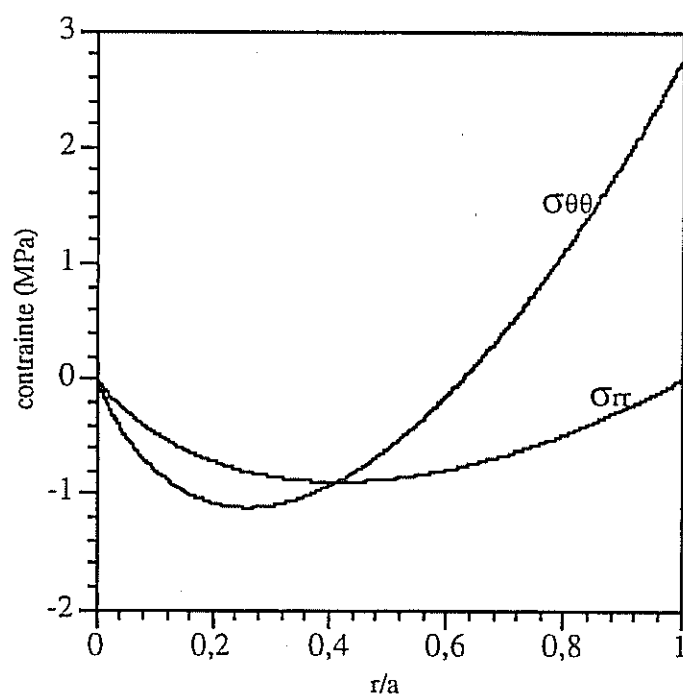


Fig. VI.13 Profil des contraintes radiales et tangentielles dans un disque anisotrope (config. 1) soumis à un gradient thermique unité.

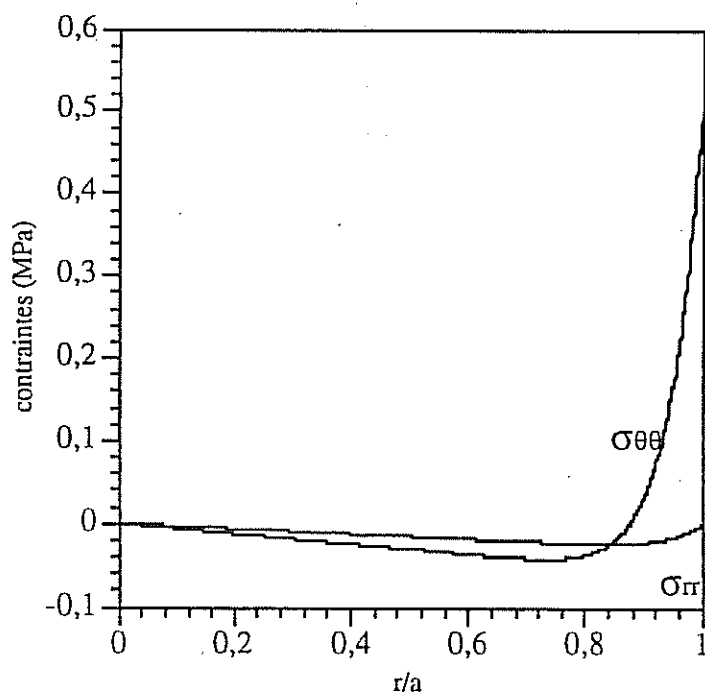


Fig. VI.14 Profil des contraintes radiales et tangentielles dans un disque anisotrope (config. 2) soumis à un gradient thermique unité.

VI.3.2 Vers la réalité

Rapprochons nous du cas réel en considérant un disque alvéolaire inscrit dans une coque élastique isotrope d'un coefficient de dilatation légèrement inférieur à celui du monolithe. En adoptant une distribution de température plus proche de la réalité, constituée d'un palier central puis d'un gradient périphérique analogue à celui que l'on peut mesurer sur un véhicule, les écarts entre conf.1 et conf.2 diminuent mais restent tout de même de 4 pour $\max \sigma_{\theta\theta}$ et 10 pour $\max \sigma_{rr}$. Les conditions exactes du calcul sont :

$$\alpha_{\text{coque}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_{\text{monol}} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

L'épaisseur de la coque vaut 2% du diamètre et le palier de température central s'arrête à $r/r_0 = 0,8$ (valeurs habituelles pour un monolithe, cf chap VI.1).

VI.3.3 Jouer sur la répartition des phases

(a) Disque composite

Si l'on considère non plus un disque homogène mais un disque composite (figure VI.15) constitué d'un cœur rigide et d'une périphérie souple, on peut optimiser la structure pour l'application visée.

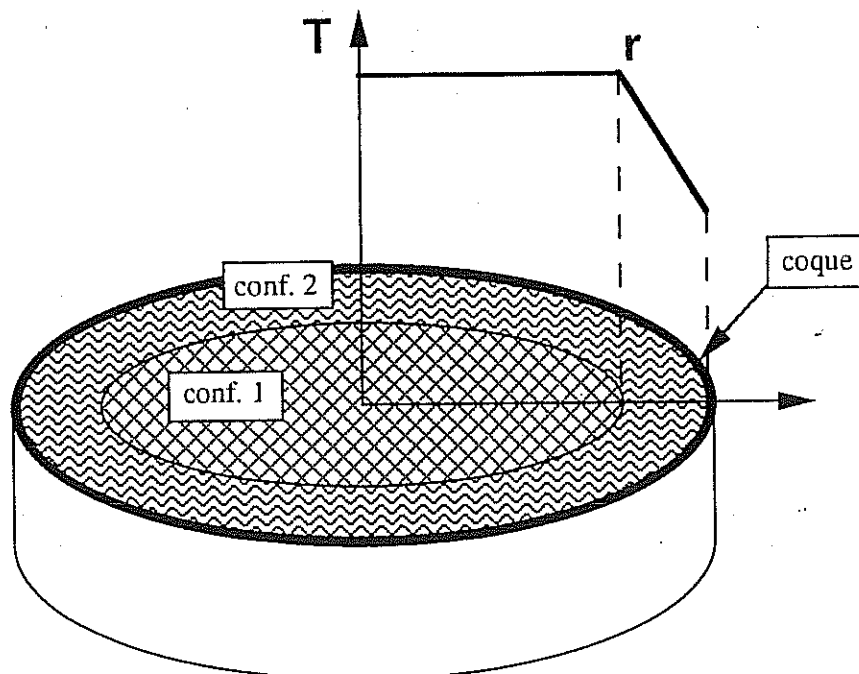


Fig. VI.15 Disque composite. Les calculs sont effectués en déformations planes généralisées.

Coque et monolithe ont des coefficients de dilatation respectifs :

$$\alpha_{\text{coque}} = 12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \alpha_{\text{monol}} = 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

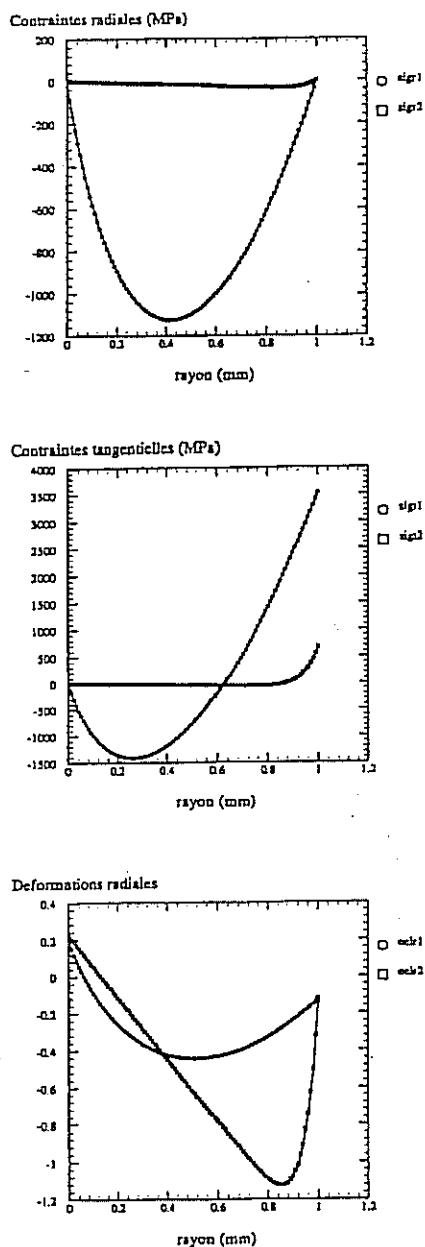


Fig. VI.16 Profil des contraintes (en haut) et des déformations élastiques dans un disque à orthotropie polaire avec coque soumis à un gradient thermique unitaire. L'indice 1 correspond à la direction radiale, l'indice 2 à la direction tangentielle.

Le centre rigide se déforme peu, garantissant une bonne stabilité dimensionnelle des cellules (c'est à dire un faible niveau de déformation élastique et non pas la stabilité dimensionnelle au sens du chapitre IV) ce qui est favorable pour la bonne tenue du wash-coat. Par contre, dans la zone la plus sollicitée mécaniquement, les contraintes subies sont très faibles. La déformation plus importante des

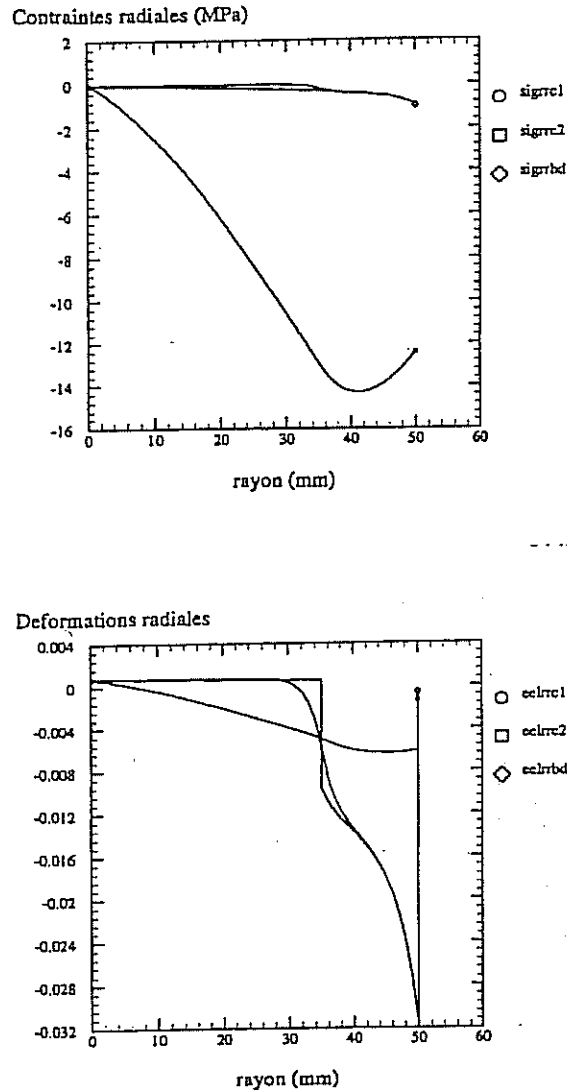


Fig. VI.17 Profil des contraintes et déformations radiales élastiques dans le disque composite, comparés à ceux obtenus pour la conf.1 seule (C1) ou Conf. 2 seule (C2). Ce dernier réunit les avantages des deux configurations : Déformations faibles au centre, contraintes faibles en périphérie.

(b) Produit réel

Pour ce qui est du produit réel, il est clair que la maîtrise de la répartition spatiale des phases, donc du rapport L/e , permet d'en améliorer la conception. Par analogie avec le disque composite, on peut réaliser un monolithe à rigidité variable qui permettrait à la fois d'améliorer la stabilité dimensionnelle de la structure à chaud tout en réduisant le niveau des contraintes dans les zones les plus sollicitées.

En jouant sur le rapport L/e et grâce à la modélisation de la répartition des phases, on peut concevoir une structure dont la résistance à la fatigue thermomécanique serait analogue à celle des structures S-Shape.

En jouant sur le rapport L/e et grâce à la modélisation de la répartition des phases, on peut concevoir une structure dont la résistance à la fatigue thermomécanique serait analogue à celle des structures S-Shape.

On peut envisager plusieurs solutions plus ou moins facilement réalisables. La plus simple serait de faire évoluer le rapport L/e par paliers (figure VI.18). On accepterait pour le centre une répartition en secteurs, radialement très rigide, afin d'éviter des déformations trop significatives des cellules, nuisibles au wash-coat. Vers la périphérie on favoriserait une distribution en spirales, voir en désordre complet, afin d'assouplir la zone la plus sollicitée. Cette solution ne présente pas de difficultés de mise en oeuvre majeures.

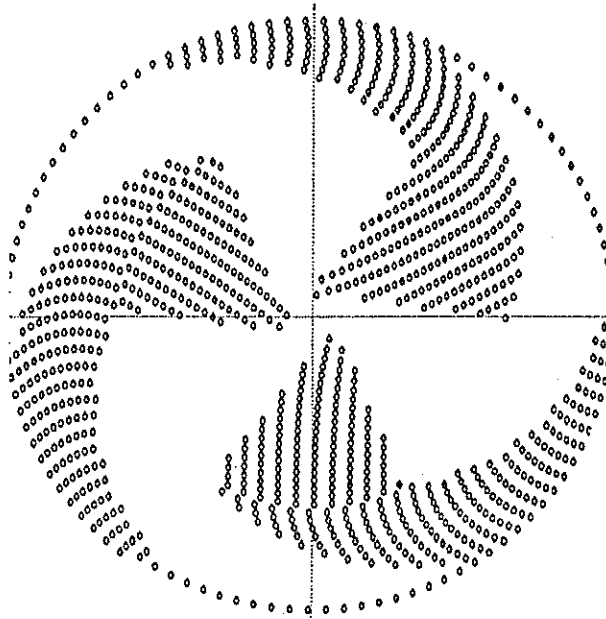


Fig. VI.18 Principe du monolithe à rapport L/e variable. La disposition en secteurs au centre, rigide, favorise la stabilité dimensionnelle des alvéoles. La disposition en spirale en périphérie accroît la souplesse de la structure et donc son aptitude à encaisser les sollicitations thermiques.

Une autre possibilité, plus ambitieuse, consisterait à contrôler le rapport L/e de manière continue afin de n'obtenir que l'agencement en phase , sur les couches périphériques du monolithe. On se rapproche alors du disque composite présenté précédemment.

La validation de telle ou telle solution passera inévitablement par la réalisation de prototypes testés sur banc moteur.

Afin de modéliser un monolithe réel, nous avons déterminé la loi de répartition de ces structures pour un enroulement spirale quelconque, qui définit des répartitions en spirales macroscopiques dont la morphologie dépend des dimensions des cellules, en l'occurrence du rapport longueur d'onde sur amplitude L/ϵ . Des calculs d'école sur des disques orthotropes ont enfin souligné l'importance de la maîtrise de la répartition des phases rigides et molles pour améliorer à la fois la tenue de la structure à la fatigue thermomécanique et la stabilité dimensionnelle des cellules. Nous avons ainsi mis en place les outils nécessaires pour optimiser les performances d'une structure simple à fabriquer, mais d'un potentiel imparfaitement exploré à ce jour.

Bibliographie

G. Ambrosi, "Etude thermomécanique de pots catalytiques métalliques", Rapport de projet de fin d'études ENSMP.

Germidis, A., Farré, M.T., Andrieu, E., Cailletaud, G., Favennec, J., International SIA congress, Paris, november 94. *Thermomechanical behaviour of alveolar structures for catalytic converters.*

ANNEXE VI.A MESURES DE TEMPÉRATURE DANS UN MONOLITHE MÉTALLIQUE TESTÉ SUR BANC MOTEUR

(Copie d'une publication SAE datant de Février 93).

Thermal Measurements Inside a Three-Way Catalytic Converter on Engine Bench

Angelo Germidis
Ecole des Mines de Paris

Franck Castagna
Institut Français du Pétrole

Jean Banaigs
ROSI s.a

Reprinted from: **New Engine Design
and Engine Component Technology
(SP-972)**

SAE *The Engineering Society
For Advancing Mobility
Land Sea Air and Space®*
INTERNATIONAL

**International Congress and Exposition
Detroit, Michigan
March 1-5, 1993**

400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA 15096-0001 U.S.A. Tel: (412)776-4841 Fax: (412)776-5760

Thermal Measurements Inside a Three-Way Catalytic Converter on Engine Bench

Angelo Germidis
Ecole des Mines de Paris

Franck Castagna
Institut Français du Pétrole

Jean Banaigs
ROSI s.a

Abstract

Very little is known about the thermal field inside three-way catalytic converters. The purpose of this experimental work was to make a series of measurements on a dynamometer test stand, using a lambda-controlled EFI engine equipped with a three-way metallic catalytic converter instrumented with thermocouples, in order to record time-resolved and space-resolved temperature data under several different conditions.

A programmed step-by-step inlet gas temperature increase (controlled by an electric heater) pointed out the effect of the catalytic reactions on monolith temperature. Interaction between the hot gas flow and the converter was examined by changes in inlet geometry as well as modifications in the thermal boundary conditions (insulation, fan cooling). The time and space resolved temperatures were recorded from cold start for the study of the catalyst activation.

Finally, engine misfiring was imposed in order to reach very high temperature changes inside the converter. Increments of 300°C were measured with a misfiring rate of 33 % which lasted 10 seconds, and the movement of the temperature peak in the metallic monolith was clearly observed. Following the misfiring cycle, the initial thermal conditions were restored after 20 seconds of normal engine running.

Introduction

Little is known about temperature fields in metallic converters, although modeling of thermal and chemical behavior has already been attempted (mainly for ceramic monoliths), displaying both

transient and steady-state thermal fields, but without experimental verification [1, 2, 3, 4].

Nevertheless, accurate knowledge of the thermal fields in a converter is a key factor for design and manufacturing.

Actually, the choice of a material (mechanical properties, oxidation resistance) strongly depends on the temperature range in normal use as well as extreme conditions, together with mechanical stresses and strains.

These can be computed through modeling of the converter's mechanical behavior using finite element calculus, the temperature field being the input of the calculation.

The experiments carried out aimed at collecting temperature data for various running conditions, as well as investigating the influence of manufacturing parameters such as inlet geometry or thermal insulation of the temperature distribution in the catalyst core.

Special attention was paid to instrumentation and experimental setting in order to really collect substrate and not gas temperature and secure maximum flow symmetry, a basic assumption for our measurements. Moreover, a great number of thermocouples were used to allow good space resolution.

(Numbers in parentheses designate references at the end of the paper)

Experimental

a) Description of the Catalytic Converter

All the tests described in this paper were performed with the same metallic catalytic converter equipped with thermocouples so as to map the temperatures during the experiments.

The metallic honeycomb monolith was cylindrical and spirally wound (trapezoidal cell geometry). It had a volume of 1.18 l (diameter 112 mm, length 120 mm, a density of 400 cells/in² i.e. 62 cells/cm², metal foil thickness 50 μ m). It was coated with a conventional alumina-base wash-coat containing cerium and other additives. Its precious metal content was 1.413 g/l (40 g/ft³) of platinum-rhodium with a Pt/Rh ratio of 5.

The converter was equipped with 41 thermocouples distributed inside the monolith. Each of these thermocouples was inserted via one of the channels in the honeycomb structure of the monolith starting from the downstream face. The channels containing a thermocouple were then plugged up by refractory cement to prevent the exhaust gas from passing. Thus, the temperatures measured were those of the substrate and not a combination of wall and gas temperatures. The exhaust-gas inlet and outlet temperatures were also recorded.

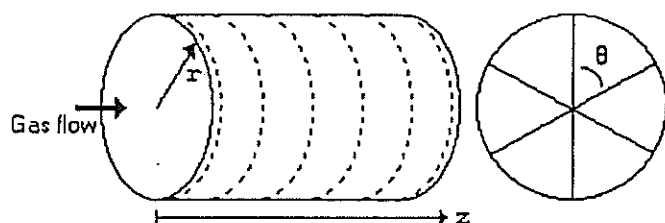


Figure 1 : Catalyst mesh (r, z, θ)

Six different values of r (3, 15, 30, 42, 50 and 56 mm) were chosen for analyzing the radial changes in the temperature inside the monolith. Likewise, we placed thermocouples at six different depths (distance z from the entrance face of 4, 24, 48, 72, 96 and 116 mm). In this way, a complete mesh was obtained (see Figure 1). However, because of the bulk of such a setup, not all the thermocouples were on the same plane of the catalyst. They were distributed on six different radii (regular angles θ of 60°). Then, we selected one of the 36 locations mentioned above (42 mm from the axis of symmetry of the monolith and

4 mm from the front face) to situate the last five thermocouples on different radii so as to be able to check the symmetry of the temperature inside the catalyst during testing.

Tests were also performed to reveal the influence of gas flow at the inlet to the catalytic converter. To do this, three inlet geometries were used successively. Two were straight cones having angles of 18 and 45° in relation to the axis, and the other one was a cone with a specially designed "trumpet profile" (Figure 2). Likewise, for some tests we also insulated the catalytic converter by a double envelope and insulating material, or else the converter was ventilated by a blower.

All tests were performed with a new catalyst (only preconditioned for 2 hours at 600°C under stoichiometric conditions on an engine bench to stabilize its activity).

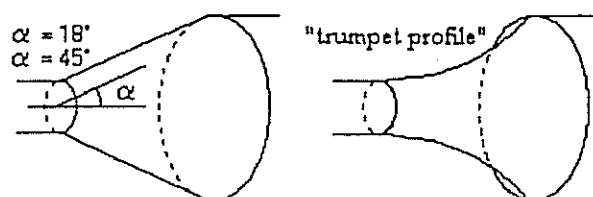


Figure 2 : Inlet cone geometries

b) Description of Test Benches

The tests were performed on two engine test benches each equipped with a spark-ignition engine with electronic fuel injection and having a displacement of 2200 cm³.

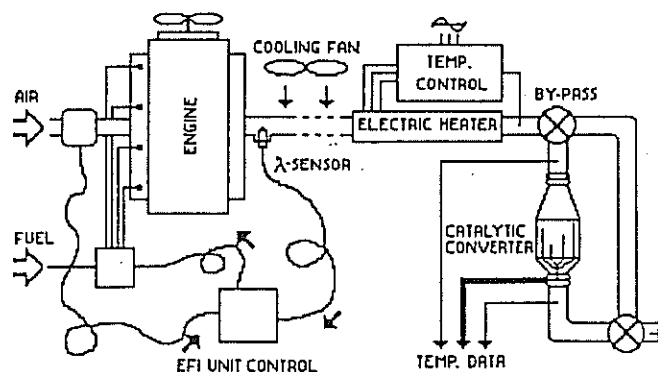


Figure 3 : Engine test bench

The first installation had an electric oven for controlling the exhaust-gas temperature at the inlet to the catalytic converter (Figure 3) and a bypass system could prevent the exhaust from entering the catalyst and evacuate it directly. This test bench was used for inlet exhaust gas temperature controlled tests (slow rise and steady-state tests), as well as thermal shocks on a cool (previously bypassed) monolith.

Because of the configuration of this test bench, which is normally planned for the expertise of catalysts for spark-ignition engines, tests could not be performed under very severe conditions (oven protection). Therefore, we also used a second test bench (with the same engine) equipped for the programming of operating cycles (changes of speed and torque) and providing the possibility of cutting off the ignition at varying frequencies and durations.

Test with Inlet Exhaust Gas Temperature Control

These tests were performed on the test bench equipped with a heater for controlling the converter inlet temperature.

a) Programmed Temperature Rise

For each test configuration (divergent cone, insulation and/or ventilation), we recorded the temperature variations of the structure during a programmed temperature traverse from 250 to 550°C at the rate of 10°C/min with stabilization stages every 100°C. These tests were conducted with a constant g.h.s.v. of 50 000 h⁻¹ (which corresponds to an exhaust gas flow rate of 60 Nm³/h).

The catalyst light-off was revealed by a sudden increase in the outlet temperature of the exhaust gas (Figure 4). This temperature, initially at the same level, rose to about 70°C above the inlet temperature, before then developing in a parallel way. This significant difference in temperature was due to the chemical reactions occurring on the wash-coat surface.

Figure 5 shows that there was a symmetrical distribution of temperature in relation to the axis of the monolith outside of the light-off temperature range of the catalyst (never more than 10°C difference among the six temperatures located near the front face).

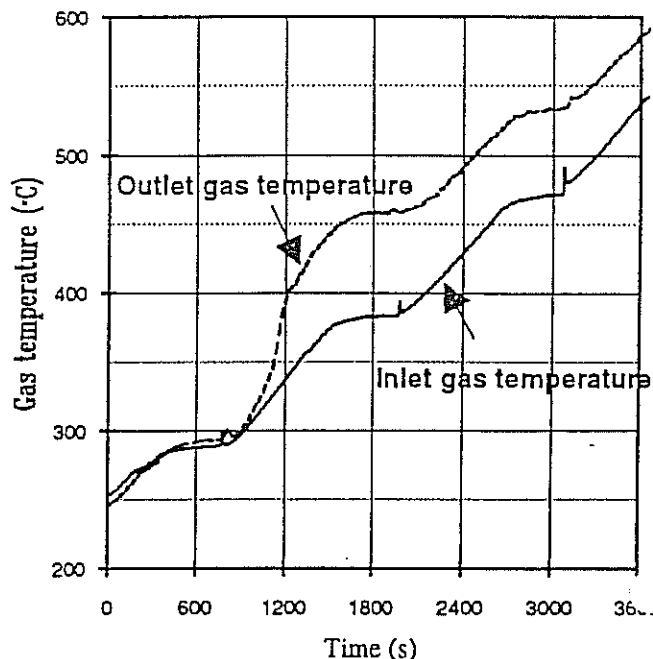


Figure 4 : Changes in inlet and outlet gas temperature during programmed temperature rise.

When the light-off occurred, however, it could be seen that this symmetry was broken, but this occurred only in a relatively restricted temperature interval (see Figure 6 : same figures as for Figure 5 but as a function of inlet gas temperature instead of time), and then around 400°C (inlet gas temperature) we again found a symmetry. This means that, in this case, light-off occurred first in a region of the monolith which was not on the symmetry axis and then spread very slowly inside the converter due to the slow rise and the inlet temperature control.

Further data processing enabled us to draw temperature maps (Figures 7 a, b, c, d) inside the converter during the light-off period, taking into account the lack of symmetry. It could be seen that the wall temperature during the very early stages of light-off first progressed downstream, the heat released by some chemical reactions increasing the gas and substrate temperatures along the channels (7a). Thus real light-off occurred somewhere at the catalyst outlet (Figure 7c shows that it occurred near the point whose coordinates are $z = 100$ mm and $r = 30$ mm). The heat front then gradually moved backwards from this hot spot to the inlet of the monolith (Figure 7d). The catalyst became totally active at 400°C (inlet exhaust temperature).

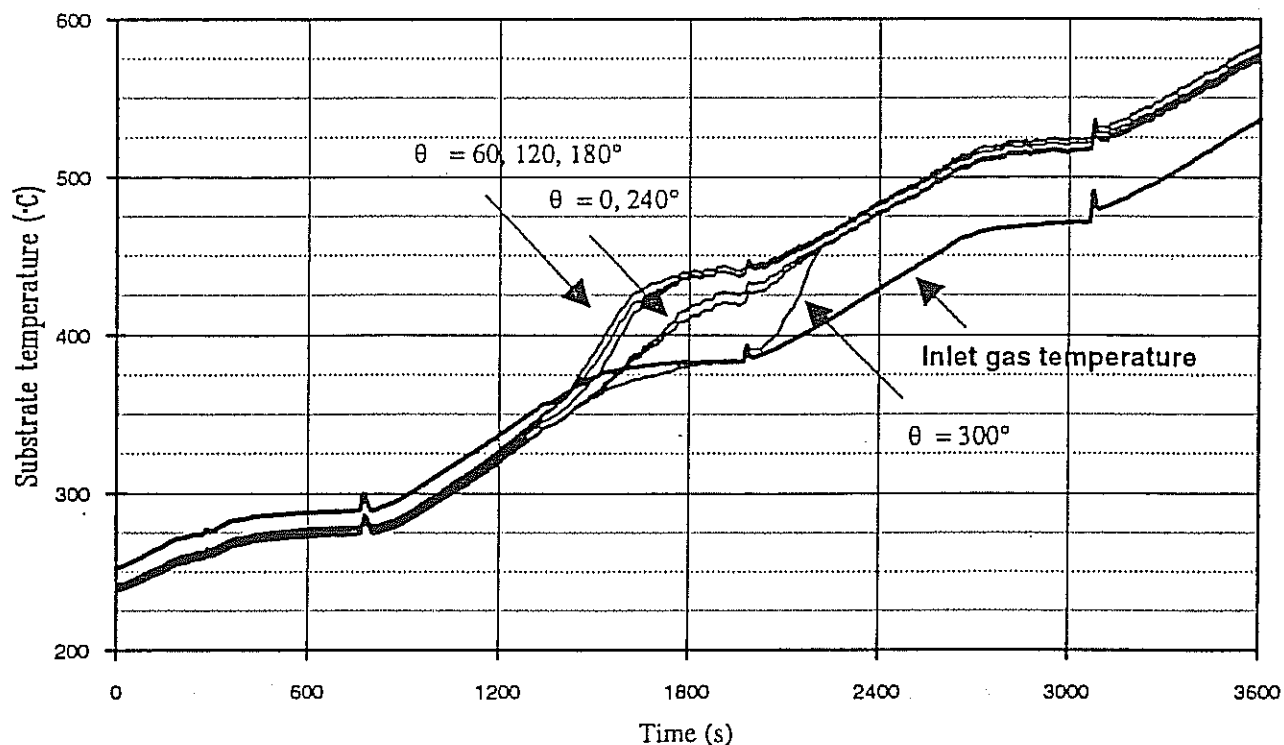


Figure 5 : Temperatures for $r=42\text{mm}$ and $z=4\text{mm}$ for six angle values (0, 60, 120, 180, 240, 300°) as a function of time during programmed temperature rise.

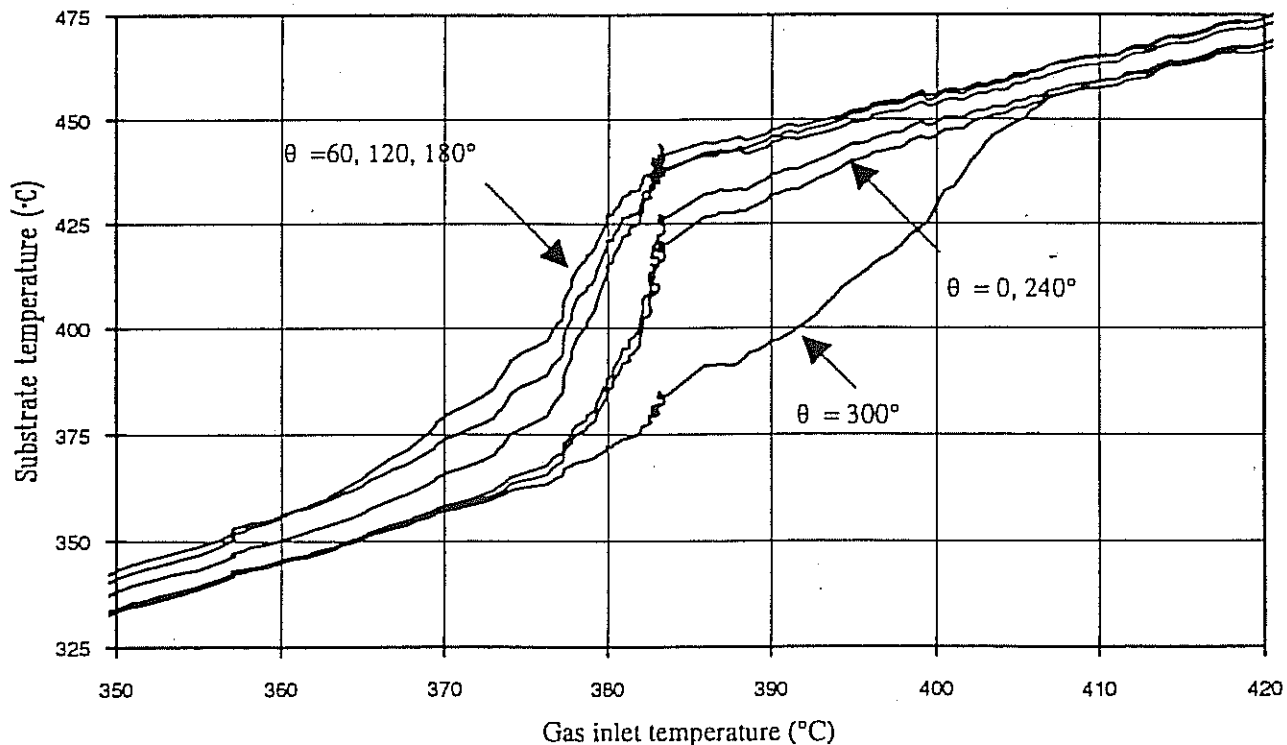
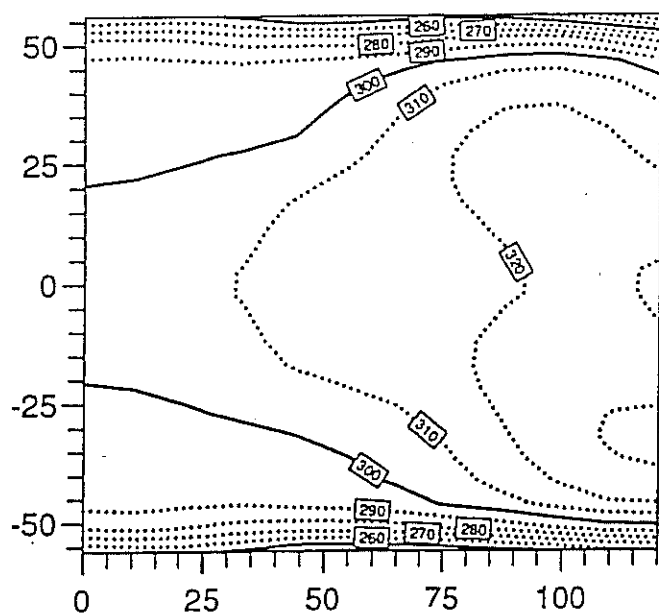
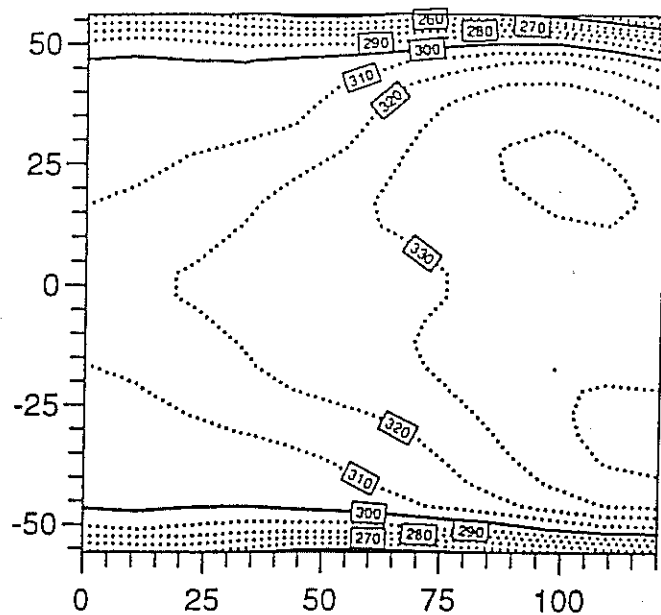


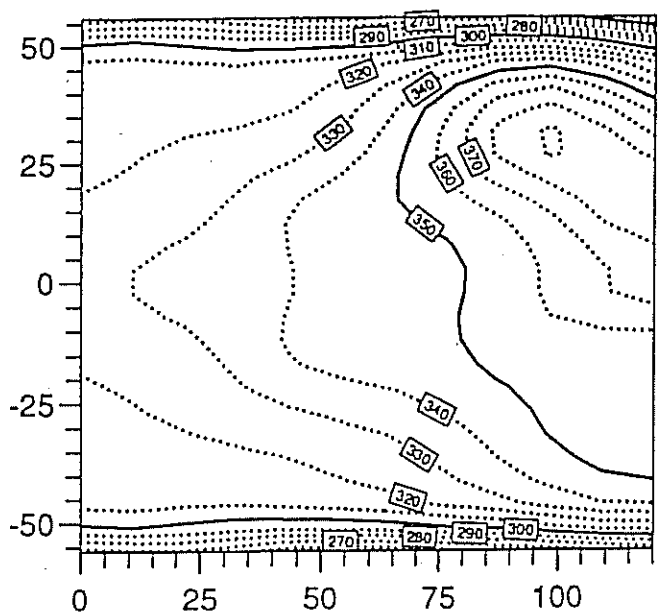
Figure 6 : Temperatures for $r=42\text{mm}$ and $z=4\text{mm}$ for six angle values (0, 60, 120, 180, 240, 300°) as a function of inlet gas temperature during programmed temperature rise.



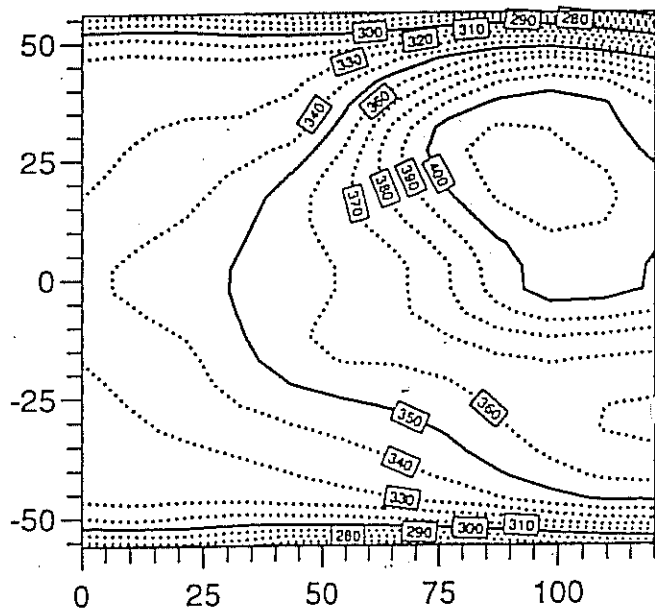
a : inlet gas temperature 310°C



b : inlet gas temperature 320°C



c : inlet gas temperature 330°C



d : inlet gas temperature 340°C

Figure 7 : Catalyst temperature map for the light-off interval (310°C - 340°C) during programmed temperature rise.

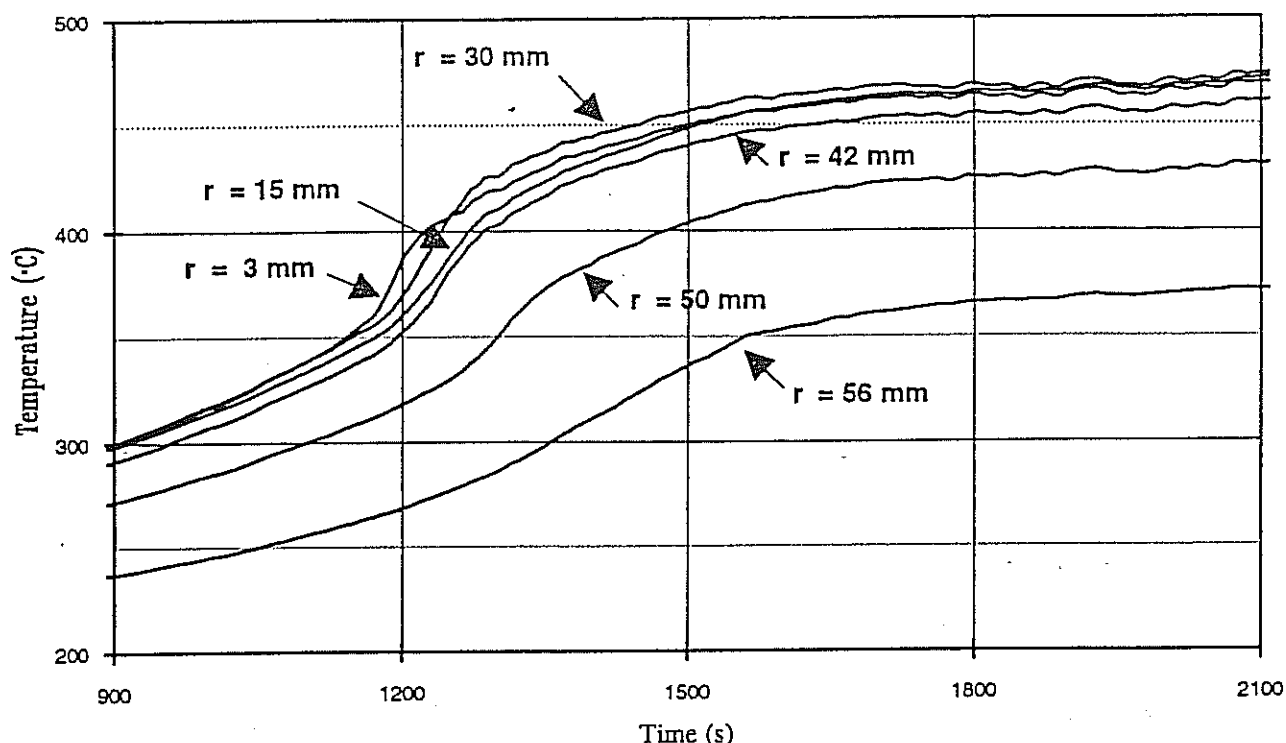


Figure 8 : Radial temperature for $z = 72$ mm during programmed temperature rise.

The influence of muffler inlet shape and thermal boundary conditions was examined through radial temperature distribution in the catalyst, for steady-state conditions (depth $z = 72$ mm, exhaust inlet temperature stabilized at 450°C), as shown in Figure 8.

Inlet geometries did not alter temperature profiles significantly because of the low exhaust flow rates supplied by this test bench (temperature did not vary by more than 10°C). More striking results were obtained on the second test bench under more severe conditions.

Comparison between bare, insulated and fan-cooled converters happened to be more interesting (Figure 9). We found that there was a very large radial thermal gradient, particularly in the external 14 mm where the substrate temperature decreased by 170°C when the catalyst was ventilated. This drop was reduced to 100°C in the initial configuration and to about 60°C in the presence of insulation. The insulation increased the temperature in the middle of the monolith by several degrees, whereas the temperature level was 15°C lower when the catalyst and a small portion of the upstream exhaust line were ventilated.

b) Thermal shock

Another test was conducted on the engine bench with exhaust temperature control. The hot catalyst (600°C) was bypassed letting it cool down while gas temperature was regulated at 400°C . Then when catalyst substrate temperature reached 250°C the gas flow was sent onto the catalyst in order to cause a thermal shock.

The symmetry assumption is well verified ($\Delta T_{\text{max}} = 15^{\circ}\text{C}$ before shock, $\Delta T_{\text{max}} < 10^{\circ}\text{C}$ during and after shock, Figure 10). Substrate temperature was still above light-off temperature, although catalytic activity had ceased when the catalyst was bypassed ($T_{\text{inlet}} = T_{\text{outlet}}$). During shock, the heat front propagates from the entrance to the exit of the monolith (Figure 11).

Tests Under Transient Operating Conditions

The first part of the test was performed by strictly controlling the exhaust-gas inlet temperature in the catalyst. Operating conditions closer to those that can actually be achieved in a vehicle, were then examined.

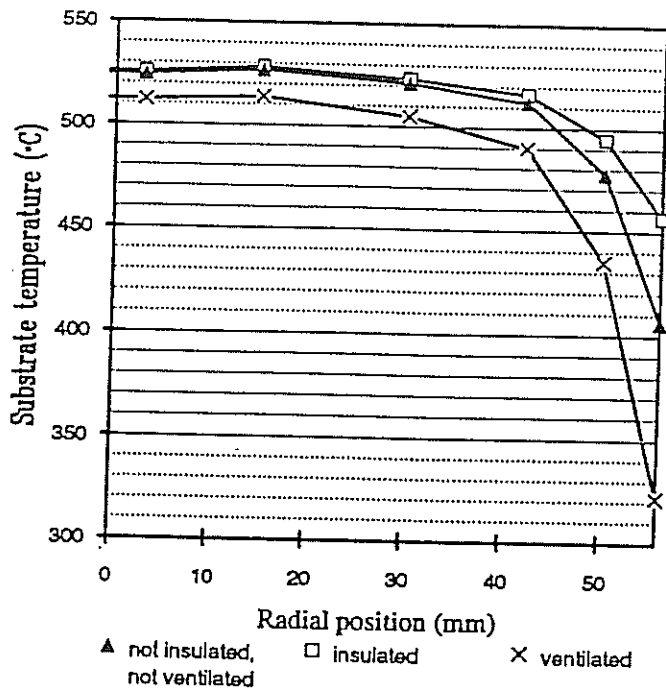


Figure 9 : Comparison between bare, insulated and fan-cooled converters during programmed temperature rise.

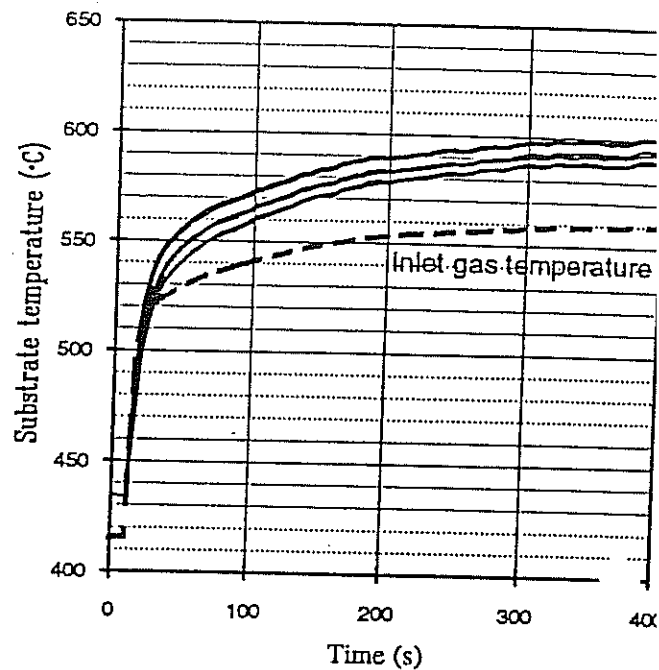


Figure 10 : Temperatures for $r=42\text{mm}$ and $z=4\text{mm}$ for six angle values ($0, 60, 120, 180, 240, 300^\circ$) during thermal shock test as a function of time (s).

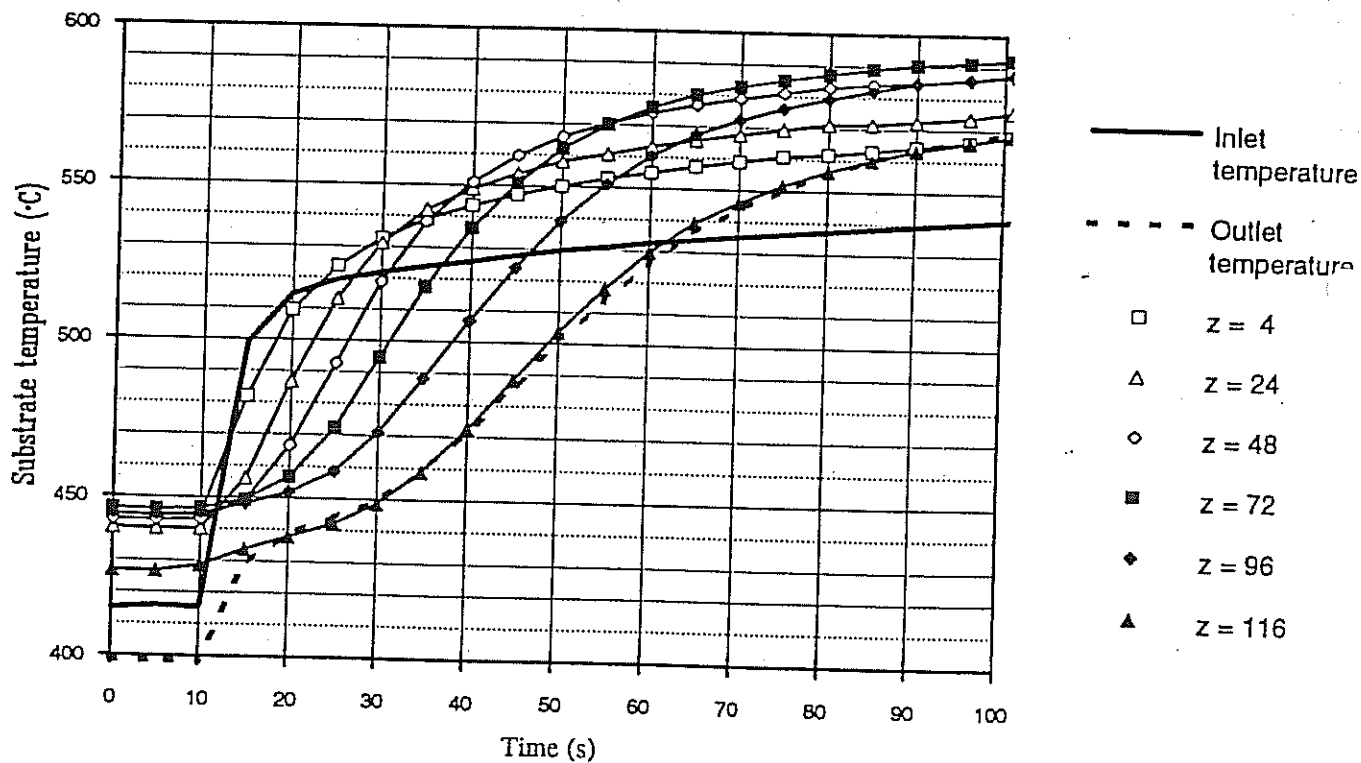
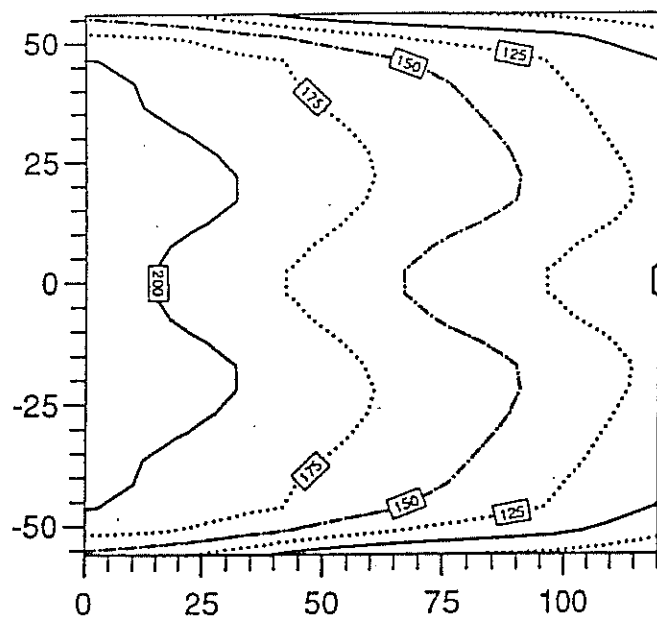
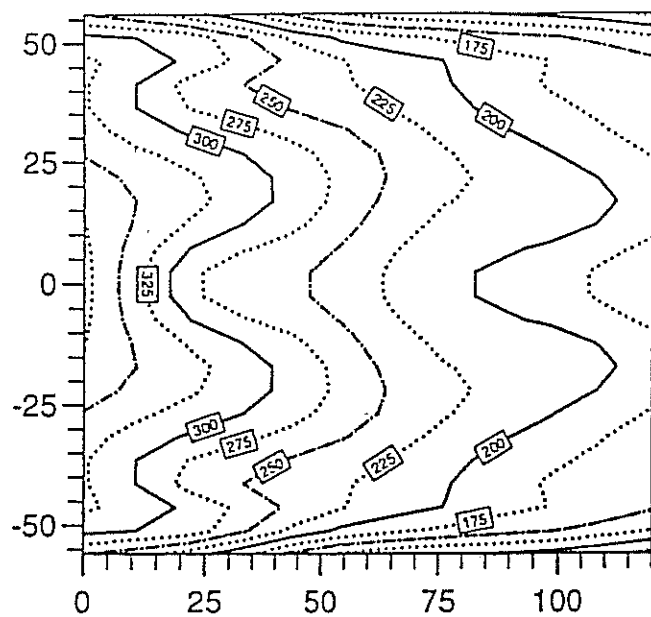


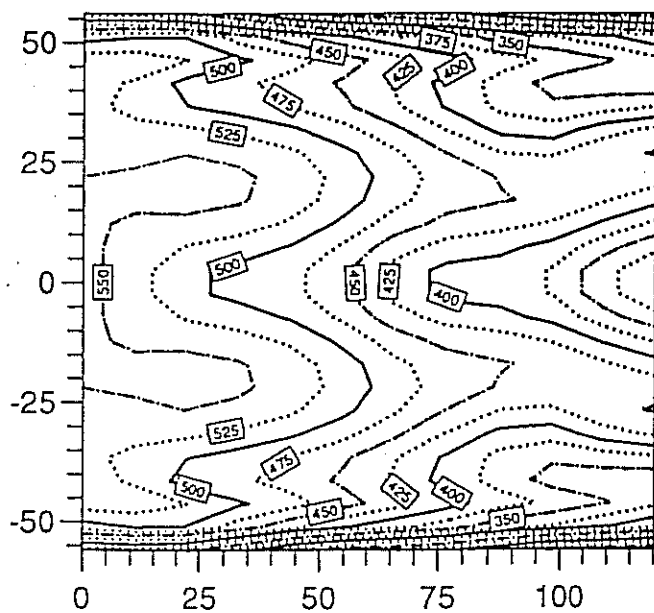
Figure 11 : Substrate temperatures along z axis during thermal shock test.



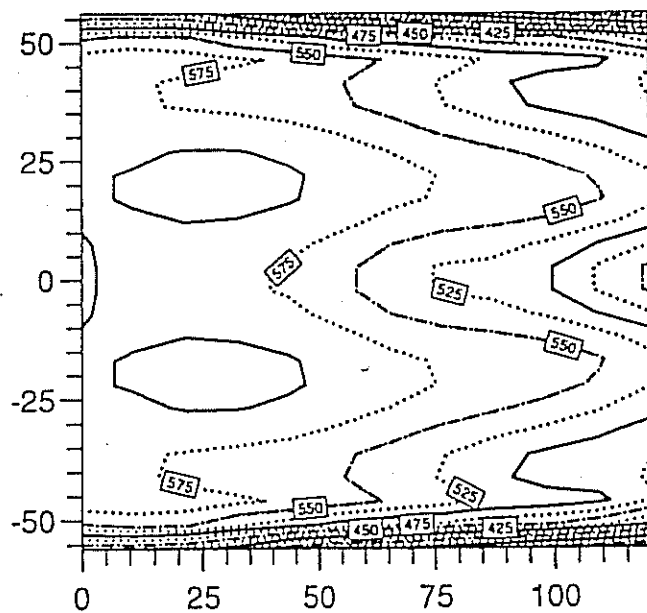
a : time = 0 s, beginning of phase 2



b : time = 10 s



c : time = 20 s



d : time = 30 s

Figure 12 : Catalyst temperature map during thermal shock test.

a) Cold Start

For the test-bench simulation of realistic operating conditions of a catalyzed vehicle, the cycle described in Table A was programmed. The aim was to determine the actual light-off conditions of a catalytic converter and not, as before, under quasi steady-state conditions.

After an initial period of idling, the motor was accelerated abruptly to 4000 rpm (phase 2). It was during these five minutes that the catalyst became active, but this time the fast inlet temperature rise first heated up the monolith inlet. Less time was required to reach the wall temperature necessary to activate chemical reactions. Then the hot front extended downstream and to the monolith periphery. This happened very quickly. From the start of activation to the time when the catalyst was entirely active, it took only 15 s (Figures 12 a, b, c, d). Here again, we noticed severe thermal gradients in the outside 6 mm of the metal converter. The temperature at all times was in fact 80°C lower for the 18° cone without any heat protection or ventilation (see Figure 13). For the insulated configuration, the radial temperature drop was greater (120°C) at the periphery with a higher general level of substrate temperature (around 50°C more than without insulation or with ventilation).

The influence of inlet cone shape was significant during these high flow transient conditions (Figure 14). The cone with the higher angle value (45°) increased peak temperature because of the high flow maldistribution, whereas the optimized cone reduced thermal gradients at the periphery.

b) Analysis of the Influence of Ignition Cutoffs

The preceding tests were performed under controlled temperature or engine rotation speed conditions, but under medium operating conditions of an engine, without reaching very high temperature levels.

The test bench used was equipped with an electronic control capable of causing ignition cutoffs according to a programmable frequency and duration. The influence of these cutoffs on the temperature changes inside the monolith was investigated (inlet cone used = 18°).

At different engine running speeds, ignition cutoffs of varying durations were caused. For each condition, we recorded all temperatures inside the monolith at a frequency of about 0.25 Hz. We thus observed a temperature peak inside the monolith, its location and the thermal changes inside the converter during ignition cutoffs. After they were stopped, the behavior of the converter and its return to the original conditions were observed too.

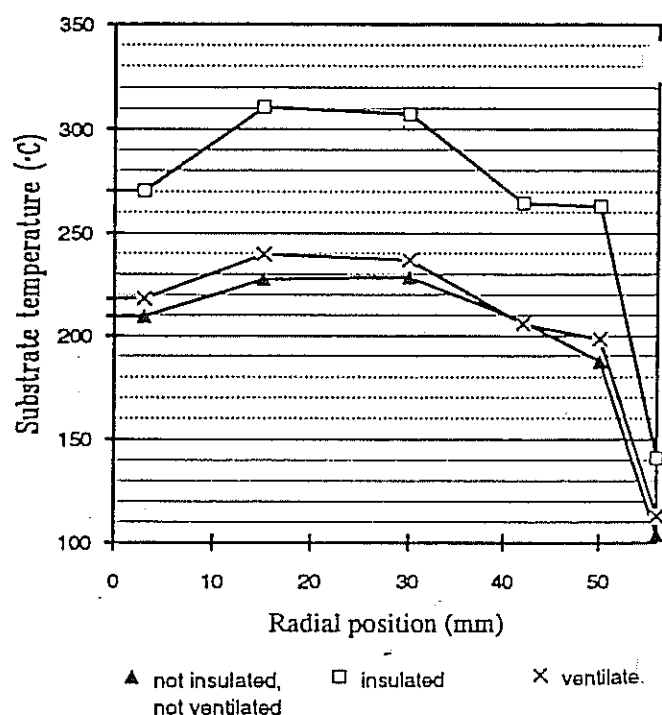


Figure 13 : Comparison between bare, insulated and fan-cooled converters during thermal shock test.

Table A : Programmed cycle

Number	Engine rpm	Torque (N.m)	Time (s)	Remarks
0	0			cold catalyst (20°C)
1	Idle (800)	0	60	
2	4000	140	300	until stabilisation
3	2000	100	60	(3 times)
4	4000	140	60	
5	2000	70	7	
6	2000	100	60	with misfiring (20 %)

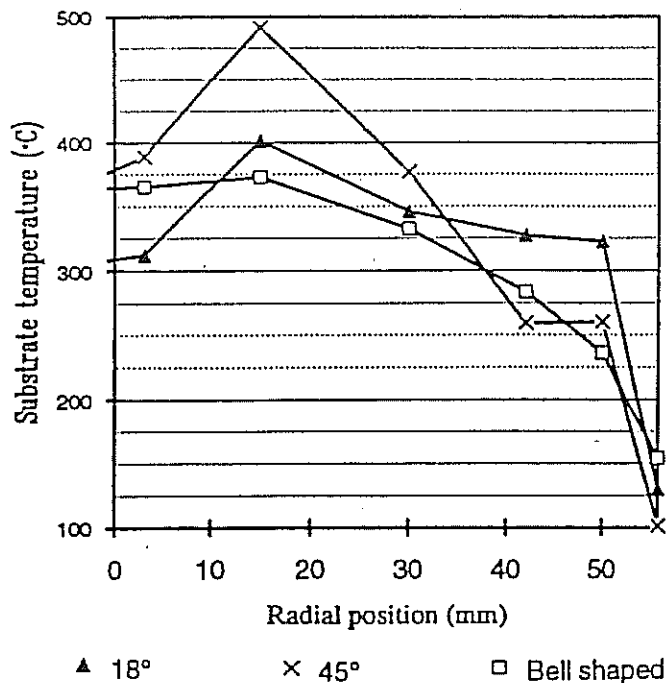


Figure 14 : Comparison between inlet cone geometries during thermal shock test.

Figure 15 shows the temperature peaks obtained depending on ignition cutoff rate and duration. We can see that there is a linear law for this peak. Likewise, Figure 16 (a, b, c and d) shows the location as a function of time as well as the value of the temperature peak inside the monolith during the most severe test performed, *i.e.* 10 seconds of 33% ignition cutoffs for an engine rotation speed of 4600 rpm and a load of 150 Nm. We did not go any further since we had reached the limit of the thermocouple resistance; they would have been damaged or even destroyed above this. The temperature stabilized at 850°C inside the monolith before the start (16 a) of cutoffs increased it to 1150°C after 10 seconds of cutoffs (16 b). The mapping of Figure 16 also gives a good indication of the gaseous flow distribution (the highest temperatures are not in the central axis). The thermal gradient is very high, since the periphery of the catalyst is still at 850°C.

After the ignition cutoffs had been stopped, the heat front moved inside the catalyst toward the outlet. At the same time, the temperature peak decreased, it was about ten seconds after the engine had returned to normal conditions (16 c).

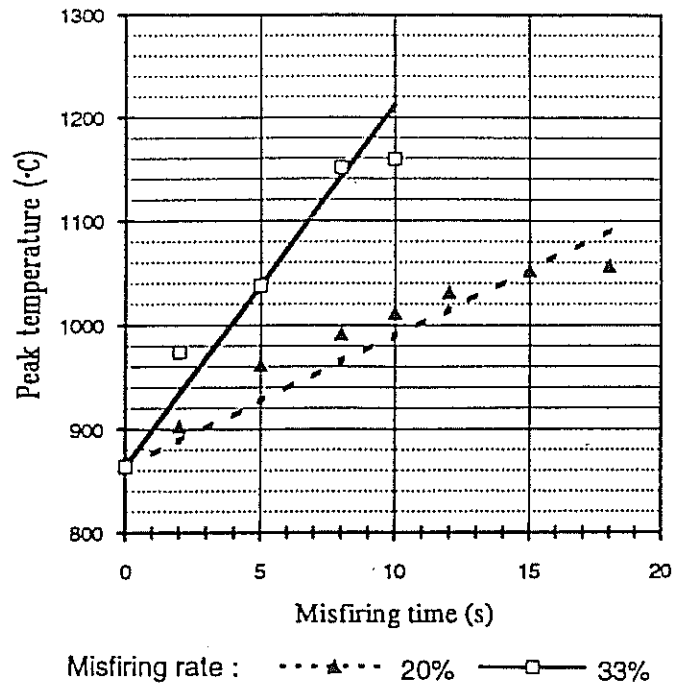


Figure 15 : Peak temperature inside the monolith during misfiring tests.

There had to be a wait of 20 seconds after the halt of ignition cutoffs to return to original conditions with a monolith having a relatively homogeneous wall temperature at 850°C (16 d).

Conclusion

This investigation was limited to experimental temperature measurements inside a metallic spirally wound catalytic monolith. It served to locate catalyst light-off points, which appeared to be situated at the outlet when engine running conditions were stabilized and controlled. Practically, changes in gas temperature were much sharper for normal driving conditions and in this case light-off began at the monolith inlet.

The importance of the exhaust line characteristics for the thermal behavior of the catalyst was revealed. Very high temperature gradients were observed at the monolith periphery — up to 170°C for the external 14 mm for a highly ventilated catalyst. The presence of thermal insulation reduced this gradient to only 60°C between core and mantle of the converter. The inlet geometry modified temperature profiles for high flow rates and transient conditions. For high angle values, flow maldistribution increased peak temperatures and worsened radial gradients.

CONCLUSIONS

Les structures alvéolaires en alliage réfractaire Fer-Chrome-Aluminium sont sollicitées à haute température en milieu oxydant. Cette spécificité nous a conduit à distinguer les aspects matériau des aspects structure —sans toutefois les découpler—, afin de comprendre les mécanismes d'endommagement des pièces en service et choisir les meilleurs parades.

En effet, à partir de 850°C environ, il se forme une couche d'alumine protectrice en surface de l'alliage dont la morphologie, la nature et la cinétique de croissance varient de manière complexe avec l'environnement et la température. Bien avant l'épuisement de la réserve d'aluminium contenue dans l'alliage (5% massiques), qui conduit à la ruine du matériau par oxydation, la croissance même de l'oxyde ainsi que le cyclage du composite oxyde-métal peuvent conduire à des instabilités dimensionnelles significatives.

Nous avons effectué l'étude de ces phénomènes en trois temps :

- Etude microstructurale du vieillissement, indispensable pour décrire correctement le système métal-oxyde, ainsi que les cinétiques d'évolution.
- Etude du comportement mécanique du feuillard métallique à haute température (800-1000°C) et basses contraintes.
- Etude expérimentale et numérique du composite oxyde-métal avec plus particulièrement l'effet de renfort et les instabilités dimensionnelles isothermes et anisothermes.

Ce travail fournit des données essentielles pour définir un traitement de préoxydation optimal, offrant à la fois un bon accrochage du wash-coat, une protection accrue contre l'oxydation et une stabilité dimensionnelle adéquate.

Par ailleurs, d'un point de vue plus fondamental, nous proposons une démarche d'étude des déformations de croissance dans une couche d'oxyde reposant sur des essais complémentaires. Ces derniers peuvent permettre l'identification sélective des paramètres physiques intervenant dans les modèles numériques destinés à simuler ces phénomènes. Dans ce contexte, le dispositif d'essais mécaniques pour feuillards minces mis au point au Centre des Matériaux ouvre des perspectives remarquables de suivi en continu à chaud de phénomènes (allongement isotherme ou anisotherme avec pilotage en température) généralement étudiés de manière indirecte (mesure après refroidissement) et souvent imprécise. La facilité d'implantation de lois de comportement dans le code de calcul Zebulon rend enfin possible une modélisation à la fois poussée et conviviale du système métal-oxyde.

Pour ce qui est de la structure nous nous sommes restreints au cas du monolithe métallique spirale.

A côté des problèmes spécifiques au matériau utilisé se manifestent des problèmes de fatigue thermomécanique. Pour prolonger la durée de vie de la pièce, il faut donc essayer de réduire le niveau des contraintes locales en service en jouant sur la géométrie des cellules et des zones brasées (zones consolidées). L'étude des propriétés élastiques locales du nid d'abeilles a mis en évidence l'importance

de la géométrie exacte des cellules après brasage sur le comportement mécanique de l'ensemble. Ainsi, la prise en compte de variations géométriques peut modifier le rapport d'anisotropie élastique dans le plan des cellules de deux ordres de grandeur. Par ailleurs, les deux microstructures extrêmes mises en évidence dans le monolithe métallique spirale, en l'occurrence les zones en phase et en opposition de phase, présentent un comportement élastique et en cyclage thermique très différent. Les zones en phase, plus souples, présentent des avantages considérables.

Une analyse mathématique a permis de déterminer la loi de répartition de ces deux phases en fonction de paramètres de dimensionnement macroscopiques, en l'occurrence le pas L et l'amplitude e du feuillard ondulé entrant dans la fabrication du monolithe. Un examen de pièces testées sur banc moteur a confirmé l'influence de ce paramètre sur l'endommagement des pièces, ce qui nous conduit à émettre un certain nombre de recommandations.

La validation industrielle de ces recommandations constitue évidemment une perspective à court terme de cette partie du travail. Par ailleurs, l'étude de ces milieux alvéolaires présente des difficultés théoriques intéressantes, tant au niveau des lois de comportement à utiliser pour décrire le comportement plastique ou viscoplastique de la structure (surface de charge, lois d'écoulement) que des problèmes de stabilité et de localisation de la déformation que l'on a pu observer.

J'espère enfin que ce mémoire et les travaux qui lui sont attachés constitueront une base solide à l'ensemble des développements évoqués, qui s'annoncent passionnants.